

**Infrarotspektroskopische Untersuchungen von
Adsorptionsstrukturen bei der Oxidation von Buten-1 zu
Maleinsäureanhydrid an einem
 $V_2O_5/P_2O_5/Al_2O_3$ -Trägerkatalysator**

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Asbjörn Ramstetter
aus Ruppertsberg a. d. Weinstraße

BOCHUM 1983



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Infrarotspektroskopische Untersuchungen von
Adsorptionsstrukturen bei der Oxidation von Buten-1 zu
Maleinsäureanhydrid an einem
 $V_2O_5/P_2O_5/Al_2O_3$ -Trägerkatalysator

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Asbjörn Ramstetter
aus Ruppertsberg a.d. Weinstraße

BOCHUM 1983

Eingereicht am:

13.01.1983

Disputation am:

08.03.1983

Referent:

Prof. Dr. M. Baerns

Korreferent:

Prof. Dr. G. Bergmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1979 bis Januar 1983 am Lehrstuhl für Technische Chemie an der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Baerns danke ich für sein lebhaftes Interesse und seine ständige Unterstützung dieser Arbeit.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich herzlich für das mir großzügig gewährte Stipendium.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Ausbildung von Adsorbatstrukturen von einzelnen Reaktionsteilnehmern der Oxidation von Buten-(1) zu MSA auf einem $V_2O_5/P_2O_5/Al_2O_3$ -Trägerkatalysator wurde mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Dazu wurde Trägergas mit der zu adsorbierenden Komponente kontinuierlich über den Katalysator, dessen IR-Absorption gemessen wurde, geleitet. Die für die Adsorbatstrukturen charakteristischen IR-Spektren wurden um die durch den Katalysator selbst und die umgebende Gasphase verursachten Absorptionen bereinigt. Die Absorption der Gasphase wurde durch apparative Maßnahmen und die des Katalysators auf rechnerischem Wege kompensiert (vergl. 2.). Die Ausbildung der Adsorbatstrukturen dauerte im allgemeinen mehrere Stunden. Die aufgenommenen Spektren erlauben es auch, die innerhalb unterschiedlicher Zeiträume auf dem Katalysator gebildeten Adsorbate zu verfolgen. Darüber hinaus wurde eine Methode ausgeprüft, mit der die Adsorptionswärme adsorbierter Komponenten unter Reaktionsbedingungen bestimmt werden kann.
2. Das IR-Spektrum der den Katalysator umgebenden Gasphase wurde durch Vergleichsstrahlabschwächung kompensiert, indem der Gasstrom zunächst durch eine im Strahlengang befindliche Meßzelle, in die der Katalysator eingebaut war, und anschließend durch eine baugleiche im Referenzstrahlengang angeordnete Meßzelle ohne Feststoffprobe geleitet wurde. Um schließlich das Spektrum des Adsorbats zu erhalten, wurde aus den überlagerten Adsorbat- und Katalysatorspektren das Katalysatorspektrum mit Hilfe des vor der Adsorbatzugabe registrierten Spektrums durch punktweise Division der bei den einzelnen Wellenzahlen erhaltenen Transmissionswerte kompensiert.



3. Die adsorptive Wechselwirkung der verschiedenen Reaktanden mit dem Katalysator wurde in drei voneinander abgrenzbaren Bereichen der angewandten Bedingungen betrachtet:

Bereich I:

Oxidationsreaktionen konnten weitgehend ausgeschlossen werden. Dazu wurden Buten-(1), Butadien, Crotonlacton und Furan zwischen 100 und 150 °C in Stickstoffatmosphäre und MSA bis 300 °C in Stickstoff/Sauerstoffatmosphäre adsorbiert, um die primär bei der Adsorption der jeweiligen Verbindungen auf dem Katalysator gebildeten Adsorbatkomplexe zu identifizieren.

Bereich II:

Unter praekatalytischen Bedingungen, d.h. Temperaturen zwischen 200 und 286 °C, bei denen zwar oxidative Wechselwirkung des Adsorbats möglich ist, jedoch Desorption der Produkte gering ist, wurde der Einfluß der Gasphasenkonzentration an Furan (0,4 - 0,8 mol-%) und der Anwesenheit von gasförmigem Sauerstoff auf dessen Adsorbatbildung untersucht.

Bereich III:

Unter katalytischen Bedingungen, d.h. bei Temperaturen oberhalb 300 °C, wurden Buten, Crotonlacton und Furan in Anwesenheit von Gasphasensauerstoff oxidiert und die entsprechenden Adsorbatstrukturen studiert.

4. Unter nicht-oxidativen Bedingungen (Bereich I) wurden folgende Adsorbatstrukturen auf der Katalysatoroberfläche beobachtet:
- Buten-(1) ist bei 100 °C über zwei unterschiedliche π -Bindungen auf der Oberfläche adsorbiert
 - Butadien adsorbiert sowohl über zwei π -Bindungen unter Beteiligung beider C=C-Doppelbindungen als auch über zwei σ -Bindungen in Form eines 1,4-Additionskomplexes
 - MSA adsorbiert als Maleat oder als physisorbiertem Anhydridkomplex. Die Adsorptionswärme des physisorbierten Anhydrids wurde mit 42,7 kJ/mol bestimmt. Ein weiterer vorhandener Adsorptionskomplex des MSA konnte nicht identifiziert werden.

- Crotolacton bildet bei der Adsorption bei 100 und 130 °C neben physisorbiertem Crotolacton Maleinaldehydsäure bzw. deren Carboxylat und ein 2-Furanon als Adsorbatstrukturen aus. Das 2-Furanon wird zunächst analog der Bildung eines π -Allylkomplexes aus Propen durch Abstraktion eines Allyl-wasserstoffs gebildet. Maleinaldehydsäure entsteht durch Spaltung des Furanons.
 - Furan bildet zunächst einen Additionskomplex mit dem Katalysator in 2-Position, der bis zu einer Temperatur von 114 °C nur sehr langsam weiterreagiert. Oberhalb 130 °C reagiert dieser Komplex weiter zu 2-Oxyfuran und einem in 5-Position substituierten 2-Furanon.
5. Die Adsorption von Furan im praekatalytischen Bereich II ergibt zunächst wie bei tieferen Temperaturen einen Additions-komplex mit dem Katalysator in 2-Position, der jedoch schnell zu 2-Oxyfuran und weiter zum 2-Furanon reagiert. Die Bildung von MSA wurde bei 200 °C in geringem Maße beobachtet und nahm bis 286 °C mit steigender Temperatur zu. Die Bildung des 2-substituierten Furankomplexes und des 2-Oxyfurans kann durch Gittersauerstoff erfolgen, der diese beiden Komplexe auch weiter zu Furanon und MSA oxidiert. Gasphasensauerstoff, eine Erhöhung der Furangasphasenkonzentration und eine Erhöhung der Temperatur erhöhen die Geschwindigkeit der Adsorbatbildung. Während der Adsorbatzugabe ist das Konzentrationsverhältnis von Furanon und MSA zu 2-Oxyfuran und dem 2-substituierten Furankomplex nur von der bereits adsorbierten Furanmenge abhängig.
6. Bei der Oxidation oberhalb 300 °C (Bereich III) bildet sich auf dem Katalysator ausgehend von Crotolacton neben MSA Maleat. Im Adsorbatspektrum, das bei der Oxidation von Furan und Buten-(1) um 350 °C erhalten wurde, absorbieren dagegen überwiegend MSA und 2-Oxyfuran. Bei einer hohen Furangasphasenkonzentration (0,8 mol-%) wurden als weitere Adsorbatstrukturen ein Additions-komplex des MSA über die C=C-Doppelbindung und möglicherweise Polymere beobachtet.

Eine Abschätzung der Ordnung der Maleatbildung bezüglich der an der Reaktion teilnehmenden freien Oberflächenplätze bei der Oxidation von Croto lacton ergab einen Wert von drei, der mit der Anzahl der für die Maleatbildung aus Croto lacton benötigten Sauerstoffatome übereinstimmt.

7. Die Untersuchungen zeigten, daß die bisher in der Literatur überwiegend angenommene direkte Reaktion von Furan zu MSA mehrstufig über einen 2-substituierten Furankomplex, 2-Oxyfuran und 2-Furanon als Zwischenstufen abläuft. Die erste und zweite Sauerstoffaddition an den Furanring besitzen dabei annähernd die gleiche Aktivierungsenergie. Auch Croto lacton bildet nach der Abstraktion eines allylischen Wasserstoffs ein 2-Furanon, das weiter zu MSA oxidiert wird.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Stand des Wissens	5
2.1	Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung	5
2.2	Kenntnisstand zur Oxidation von Buten zu MSA	6
2.2.1	Reaktive Form des an der Reaktion beteiligten Sauerstoffs	8
2.2.2	Zwischenstufen der Oxidation von Buten zu MSA	10
2.2.3	Infrarotspektren von Komponenten, die an der Oxidation von Buten zu MSA beteiligt sind	15
3.	Grundlagen und Methodik	24
3.1	Grundlagen der Infrarotspektroskopie	24
3.2	Grundlagen der quantitativen Analyse mittels Infrarotspektroskopie	26
3.3	Kompensation von Spektren einzelner Komponenten	28
3.4	Adsorbatspektren und Komplementspektren	30
3.5	Bestimmung und Extinktion von Banden einzelner Komponenten	32
3.6	Abschätzung der an der Bildung einer Komponente beteiligten Oberflächenplätze	34
3.7	Bestimmung von Adsorptionswärmen	36
4.	Apparatur und experimentelle Durchführung	37
4.1	Beschreibung des verwendeten Infrarotspektrometers	40
4.2	Spektrenaufzeichnung durch den Prozessrechner	42
4.3	Aufbau der verwendeten Meßzellen	43
4.4	Regelung der Gaszusammensetzung	45
5.	Messungen und Ergebnisse	46
5.1	Verwendeter Kontakt	48

5.2	Wechselwirkung von Buten und Butadien mit dem Katalysator	51
5.2.1	Adsorption von Buten bei 100 °C	51
5.2.2	Adsorption von Butadien bei 150 °C	51
5.2.3	Oxidation von Buten	55
5.3	Adsorption von MSA	58
5.3.1	Bestimmung adsorbierter Komponenten	58
5.3.2	Bestimmung der Adsorptionswärme von MSA	64
5.4	Adsorption und Oxidation von Crotonlacton	66
5.4.1	Adsorption von Crotonlacton	66
5.4.2	Oxidation von Crotonlacton	75
5.4.3	Abschätzung der an der Adsorbatbildung bei der Oxidation von Crotonlacton bei 323 °C beteiligten Oberflächenplätze	81
5.5	Adsorption und Oxidation von Furan	84
5.5.1	Adsorption von Furan	85
5.5.2	Oxidation von Furan	111
6.	Diskussion	134
6.1	Adsorptionsstrukturen von Buten, Butadien, MSA, Crotonlacton und Furan	135
6.1.1	Oberflächeneigenschaften des Katalysators	135
6.1.2	Adsorptionskomplexe des Butens und Butadiens	136
6.1.3	Adsorptionskomplexe des MSA	138
6.1.4	Adsorptionskomplexe des Crotonlactons	142
6.1.5	Adsorptionskomplexe des Furans	147
6.1.6	Adsorptionsstrukturen unter Reaktionsbedingungen	154
6.1.7	Abreaktion des Furanadsorbats	159
6.2	Ablauf von Teilreaktionen der Oxidation von Buten zu MSA	160
6.2.1	Wechselwirkung des Crotonlactons mit dem Katalysator	161
6.2.2	Reaktionsmechanismus der Oxidation von Furan zu MSA	163

6.3	Einfluß der Betriebsbedingungen auf die Adsorbatbildung	166
6.3.1	Einfluß der Furanbelegung auf die Adsorbatbildung	166
6.3.2	Einfluß der Temperatur auf die Adsorption des Furans	172
6.3.3	Einfluß von gasförmigem Sauerstoff und der Furgasphasenkonzentration auf die Adsorbatbildung	173
6.4	Halbquantitative Bestimmungen von Adsorbatkonzentrationen mittels Infrarotspektroskopie	175
6.4.1	Abschätzung der an der Bildung einer adsorbier- ten Komponente beteiligten Oberflächenplätze	175
6.4.2	Bestimmung von Adsorptionswärmen mittels In- frarotspektroskopie	177
6.5	Schlußfolgerungen	179
6.5.1	Allgemeines	179
6.5.2	Mechanismus der Oxidation von Furan zu MSA	180
6.5.3	Ausblick	181
7.	Verzeichnisse	183
7.1	Literaturverzeichnis	183
7.2	Symbolverzeichnis	187
	ANHANG	188
A1	Spezifikationsliste	188
A2	Beschreibung des Programms zum Einlesen und Verarbeiten von Infrarotspektren	189
A3	Beschreibung des Anpassungsprogramms	208
A4	Chemikalienliste	216

Alle in den Tabellen und im Text angegebenen Extinktionen sind natürliche Logarithmen der entsprechenden Transmissionen

Die abgebildeten Spektren sind Transmissionsspektren. Enthält eine Abbildung mehrere Spektren, so sind benachbarte Linienzüge jeweils um einen konstanten Offset gegeneinander verschoben.

1. EINLEITUNG

Maleinsäureanhydrid (MSA) stellt aufgrund seiner vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten ein wichtiges industrielles Zwischenprodukt dar. Seine Darstellung erfolgt technisch überwiegend durch die heterogen katalysierte Oxidation von Benzol, während die Oxidation von Buten und Butan zu MSA erst in neuerer Zeit wirtschaftliche Bedeutung erlangt hat (1). Die Oxidation von Benzol zu MSA wird an Katalysatoren auf der Basis von Vanadiumpentoxid oder Molybdänoxid durchgeführt (2), während Buten überwiegend an Kontakten auf der Basis von Vanadiumpentoxid und Phosphorpentoxid zu MSA oxidiert wird (3). Die Oxidation von Buten zu MSA an Molybdänoxid ist jedoch auch möglich (4).

Da Benzol in einer Reihe von Verfahren eingesetzt wird und sein Preis relativ hoch ist, Buten jedoch als Nebenprodukt des Crackens von Naphtha zu Ethylen anfällt, gewinnt es als Eingangsstoff zur Darstellung von MSA trotz der im Vergleich zur Benzoloxidation umfangreicheren Anlagen wachsende Bedeutung (1).

Wegen der wachsenden Bedeutung des Butens als Einsatzstoff zur Darstellung von MSA soll mit dieser Arbeit ein Beitrag zur Diskussion des Mechanismus der Oxidation von Buten zu MSA geleistet werden, wobei insbesondere die Wechselwirkung der Reaktanden mit der katalytischen Oberfläche, die in vielen Teilaspekten noch ungeklärt ist, betrachtet werden. Die Adsorption und Reaktion einiger Zwischenstufen der Oxidation von Buten zu MSA wurden infrarotspektroskopisch an diesem Katalysator mit dem Ziel untersucht, Informationen über die auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Zwischenstufen zu erhalten. Wegen der Komplexität der Gesamtreaktion wurde der Schwerpunkt dieser Arbeit auf einen Teilbereich, die Oxidation von Furan und Crotonlacton zu MSA, gelegt.

Neben MSA entstehen bei der Oxidation des Butens noch eine Reihe weiterer Verbindungen. Außer Kohlenoxiden und Wasser werden Zwischenprodukte, bei deren weiterer Oxidation MSA entsteht oder Nebenprodukte, deren weitere Oxidation kein MSA ergibt, gebildet. Kinetische Untersuchungen und Selektivitätsmessungen bei Verwendung unterschiedlicher Zwischenprodukte als Einsatzkomponente geben Hinweise auf den Ablauf der Reaktion. Daneben ist die Kenntnis der Struktur der adsorbierten Komplexe der Zwischenstufen sowie die Identifikation nicht desorbierender Zwischenstufen zum Verständnis der Reaktion notwendig. Der direkte Nachweis adsorbierter Zwischenstufen der Reaktanden Sauerstoff und Buten muß dabei mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt werden.

Als selektiv oxidierende Form des Sauerstoffs tritt in dieser Reaktion der Gittersauerstoff auf (5), wie auch mittels ESR-Spektroskopie gezeigt werden konnte (6,7). Während die Struktur adsorbierter Komplexe des Butens bereits untersucht wurde (z.B. 8 - 11), wurden nur wenige Untersuchungen zur Bestimmung der Adsorbatstrukturen von Zwischenstufen der Oxidation von Buten zu MSA durchgeführt (12, 13). Die Bestimmung dieser Strukturen ist dabei wegen der großen Anzahl der Reaktionseinzelschritte schwierig.

Ziel dieser Arbeit ist die Identifikation von bei der Reaktion von Buten zu MSA auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Komplexen. Aussagen über die Bindungsverhältnisse in adsorbierten Strukturen lassen sich dabei mit schwingungsspektroskopischen Methoden treffen. Zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens wurde bisher häufig die Infrarotspektroskopie verwendet (14, 15). Diese bringt zwar den Nachteil eines beschränkten beobachtbaren Wellenzahlbereichs wegen der Eigenabsorption der verwendeten Feststoffproben mit sich, doch wird dieser Nachteil durch einige Vorteile aufgehoben.

Zunächst ist als Vorteil die Untersuchungsmöglichkeit der Adsorptionssysteme in situ zu nennen. Die Aufnahme der Spektren kann ohne Eingriff in das Adsorptionssystem erfolgen. Ein weiterer Vorteil ist die grobe Zahl chemischer Verbindungsklassen, deren Infrarotspektren bereits umfassend bezüglich Gruppenfrequenzen und Bandenintensitäten untersucht wurden (16, 17). Dies gilt überwiegend auch für die in der Reaktion von Buten zu MSA zu erwartenden Zwischenstufen. Diese enthalten teilweise als funktionelle Verbindungsteile Carbonylgruppen, deren Infrarotspektren bereits umfassend untersucht wurden. Diese weisen im allgemeinen sehr intensive Absorptionen auf, was ihren Nachweis erleichtert. Erschwert wird die Identifikation von adsorbierten Zwischenstufen durch die gleichzeitige Ausbildung mehrerer Komplexe, deren Infrarotspektren sich überlagern. Es wurden deshalb Verfahren zur Trennung spektraler Anteile unterschiedlicher Verbindungen ausgearbeitet. Die Trennung der Infrarotspektren unterschiedlicher Komponenten ist möglich, da die Spektren der Einzelkomponenten nicht verändert werden, solange keine Wechselwirkung zwischen den Einzelkomponenten selbst oder mit der Oberfläche auftritt. Zur Erstellung der Adsorbatspektren wurden aus den registrierten Spektren die Absorptionen der Gasphase und des Katalysators eliminiert. Das Spektrum der Gasphase wurde durch den Versuchsaufbau, das Spektrum des Katalysators durch Subtraktion des Spektrums des unbeladenen Katalysators kompensiert.

Die Adsorbatspektren enthalten die Spektren mehrerer adsorbierter Komponenten überlagert. Banden eines Komplexes treten jeweils in einem konstanten Intensivitätsverhältnis auf. Eine Veränderung dieses Verhältnisses zweier Banden bei unterschiedlichen Bedingungen weist darauf hin, daß beide Banden durch unterschiedliche Adsorbatkomplexe hervorgerufen werden. Aus der Entwicklung der Bandenintensitäten mit zunehmender Belegung des Katalysators kann bestimmt werden, welche Banden einzelnen Komponenten zugeordnet werden können.

Aus Bandenverschiebungen gegenüber dem Spektrum der nicht adsorbierten Komponente können Rückschlüsse auf die Art der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Katalysator getroffen werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Intensität charakteristischer Banden kann dabei zusätzlich die Adsorptionswärme als quantitatives Maß für die Stärke der Wechselwirkung bestimmt werden.

In dieser Arbeit wurde zunächst die Adsorption von Buten, MSA sowie einiger Zwischenstufen der Oxidation von Buten zu MSA - Butadien, Furan und Crotonlacton - infrarotspektroskopisch untersucht. Weiter wurden Spektren aus der Oxidation im Hinblick auf die sich dabei ausbildenden adsorbierten Komplexe betrachtet, wobei eine Zuordnung von Banden untereinander aus deren Intensitätsverlauf bei zunehmender Belegung getroffen wird. Als Katalysator wurde Vanadiumpentoxid und Phosphorpentoxid auf einem Aluminiumoxidträger verwendet.

2. STAND DES WISSENS

In diesem Teil wird zunächst auf infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens eingegangen. Dabei sollen anhand der bisher in der Literatur dargestellten Untersuchungen die Möglichkeiten und Grenzen dieser Untersuchungsmethode aufgezeigt werden. Anschließend wird die untersuchte Reaktion, die Oxidation von Buten zu Maleinsäureanhydrid (MSA) vorgestellt, bevor speziell auf bisher bekannte infrarotspektroskopische Untersuchungen zu dieser Reaktion bzw. zu Teilschritten dieser Reaktion eingegangen wird.

2.1 Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung

Die infrarotspektroskopische Untersuchung von Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen setzt die Vereinigung beider Komponenten voraus. Adsorbatspektren können deshalb nicht direkt isoliert erhalten werden, sondern sie sind zunächst durch das Adsorbensspektrum überlagert. Die Absorptionen des Adsorbens beschränken deshalb die Möglichkeiten der infrarotspektroskopischen Untersuchung des Adsorbats. Da die Adsorbatmenge im Vergleich zur Adsorbensmenge sehr klein ist, werden für solche Untersuchungen genügend große Adsorbensmengen benötigt. Absorptionsbereiche des Adsorbens scheiden für Untersuchungen des Adsorbatspektrums aus.

Erschwert werden infrarotspektroskopische Untersuchungen zusätzlich durch die teilweise sehr unterschiedlichen Intensitäten von Banden. Als Beispiel sei hier das Spektrum des MSA genannt: die Anhydridgruppe des MSA weist zwei Carbonylbanden sehr unterschiedlicher Intensität auf. Die Intensität der C-H-Valenzschwingung ist zusätzlich um Größenordnungen kleiner als die Intensität dieser beiden Banden (18). Da bei Adsorptionsmessungen die Adsorbensmenge kon-

stant ist, treten im Adsorbatspektrum sehr große Intensitätsunterschiede auf.

Für infrarotspektroskopische Untersuchungen besonders geeignet sind Adsorbate mit sehr hohen Bandenintensitäten, die auch bei kleinen Konzentrationen oder kleinen Adsorbensoberflächen nachweisbar sind. Erste infrarotspektroskopische Untersuchungen wurden daher zur Wechselwirkung von Wasser mit Oxiden (19, 20) und zur Adsorption von Kohlenmonoxid an Metallfilmen (21 - 23) durchgeführt. Auf großen Adsorbensoberflächen sind auch Adsorbate mit Banden geringer Intensität nachweisbar, z.B. Ethylen adsorbiert auf Nickel, das auf einen Träger fein verteilt aufgetragen wurde (24).

Die Infrarotspektren adsorbierter Komplexe erlauben Aussagen über die Art und die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens. So kann aus Verschiebungen von Bandenlagen und Bandenintensitäten im adsorbierten Molekül gegenüber dem nicht adsorbierten Molekül die Stärke der Adsorption abgeschätzt werden (14). Ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens ist die Adsorptionswärme. Diese kann infrarotspektroskopisch aus der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenbelegung des Adsorbens bestimmt werden (vergl. Abschnitt 3.7).

2.2 Kenntnisstand zur Oxidation von Buten zu MSA

Buten wird mit Sauerstoff zu MSA partiell oxidiert nach der Bruttogleichung:



Daneben wird Buten in starkem Maße zu Kohlenoxiden und Wasser total oxidiert. Die Reaktion wird heterogen katalysiert mit Vanadiumoxid

oder Molybdänoxid als Katalysator durchgeführt. Die Katalysatoren eignen sich auch für die selektive Oxidation weiterer Kohlenwasserstoffe. So wird Propen an Molybdänoxid zu Acrolein oder o-Xylol an Vanadiumoxid zu Phthalsäureanhydrid oxidiert. Erkenntnisse aus diesen Reaktionen können überwiegend auf die Oxidation von Buten zu MSA übertragen werden.

Heterogen katalysierte Reaktionen finden nicht in einem einzigen Reaktionsschritt statt, sondern bestehen aus einer Folge einzelner Reaktionsschritte. Cullis (25) gliedert eine solche Reaktion in die folgenden Reaktionseinzelschritte:

- Adsorption der Reaktionsteilnehmer auf der Katalysatoroberfläche
- Diffusion der adsorbierten Reaktanden zu aktiven Zentren
- Elektronentransfer zwischen Reaktand und den aktiven Zentren
- chemische Wechselwirkung der adsorbierten Spezies, wobei auch Wechselwirkungen mit dem Katalysatorgitter auftreten können
- Desorption der Reaktionsprodukte.

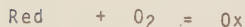
Wichtig ist für den Reaktionsablauf, daß alle Reaktionsteilnehmer, in diesem Fall Sauerstoff und Kohlenwasserstoff, durch den Katalysator in bestimmte reaktive Zwischenstufen überführt werden, die in der Lage sind, miteinander zu reagieren, um die Reaktion in einer bestimmten Form durchzuführen.

Im folgenden soll zunächst auf die reaktiven Formen des Sauerstoffs des Katalysators eingegangen werden, um im Anschluß daran die Zwischenstufen des Kohlenwasserstoffs zu behandeln. Danach sollen infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Oxidation von Buten oder Reaktionszwischenstufen des Butens zu MSA beschrieben werden.

2.2.1 Reaktive Form des an der Reaktion beteiligten Sauerstoffs

Als adsorbierte Formen des Sauerstoffs auf der Katalysatoroberfläche sind neben elektrisch neutralen Sauerstoffmolekülen Sauerstoffanionen in der Form O_2^- , O^- oder O^{2-} denkbar (26), die mit den adsorbierten Kohlenwasserstoffen reagieren können. Von Bretton et al. (27) wird ein radikalischer Mechanismus für die Oxidation von Buten vorgeschlagen. Während Oxidationen in der flüssigen Phase nach einem radikalischen Mechanismus ablaufen, ist mit einem solchen Mechanismus die Bildung von Säureanhydriden nicht zu erklären, weshalb er zur Beschreibung der Bildung von MSA aus Buten keine Anwendung findet.

Mars und van Krevelen (28) schlagen für die heterogen katalysierte Oxidation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid einen Redoxmechanismus vor:



(Red = reduzierter, Ox = oxidierteter Katalysator).

Der Katalysator ist hierin in einen Kreisprozeß eingebunden, in dem er in seiner reduzierten Form mit dem Sauerstoff reagiert und seine oxidierte Form bildet, die in einem zweiten Reaktionsschritt durch Oxidation des Kohlenwasserstoffs wieder reduziert wird. Bestätigt wird dieser Mechanismus der Sauerstoffübertragung an Oxidationskatalysatoren durch die Oxidation von Kohlenwasserstoffen an heterogenen Kontakten unter Ausschluß von gasförmigem Sauerstoff. So wird o-Xylol in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff zu Phthalsäureanhydrid oxidiert, wobei der Kontakt $-V_2O_5-$ reduziert wird (29).

Untersuchungen von Haber (5) basierend auf Literaturdaten zeigen, daß der Sauerstoff um so selektiver partiell oxidiert, je fester er an das Oxid gebunden ist. Ein Vergleich der Isotopenaustauschgeschwindigkeit einiger Oxide mit der Selektivität der Ammonoxydation von Propen zu Acrylnitril an diesen Kontakten zeigt, daß Oxide ohne Isotopenaustausch die größte Selektivität bei der Bildung von Acrylnitril aufweisen, während Oxide mit hoher Isotopenaustauschgeschwindigkeit zur Totaloxidation des Kohlenwasserstoffs neigen. Danach ist adsorbierter Sauerstoff in den Formen O_2 , O_2^- und O^- zu reaktiv und oxidiert den Kohlenwasserstoff vollständig zu Kohlenoxiden, während nur Gittersauerstoff die selektive partielle Oxidation durchführt.

ESR-Untersuchungen von Nakamura et al. (6) an V_2O_5/P_2O_5 -Kontakten zeigen außerdem, daß die selektive Oxidation des Butens durch einen Redoxprozeß unter Beteiligung von vier- und fünfwertigem Vanadium abläuft, wobei Aktivität und Selektivität durch die $V=O$ -Bindung beeinflusst werden.

Fricke et al. (7) untersuchten den Einfluß des Phosphors auf die Reaktion von $V_2O_5/P_2O_5/SiO_2$ -Trägerkontakten. Mittels ESR-Spektroskopie fanden sie mit zunehmendem Phosphorgehalt eine Abnahme der Bildung von O^- und O_2^- -Spezies an der Katalysatoroberfläche. Zunehmende Phosphorgehalte erhöhen auch die Reduzierbarkeit der Kontakte und stabilisieren die quadratisch-pyramidale Koordination von V^{4+} -Ionen. Zu hohe Phosphorgehalte limitieren jedoch die Bildung der V^{4+} -Ionen, und ein Maximum der Selektivität zu MSA wird bei einem Verhältnis von $P:V = 2:1$ gefunden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die selektiv oxidierende Sauerstoffspezies der Gittersauerstoff O^{2-} ist, während andere Sauerstoffspezies zu reaktiv sind und zur vollständigen Oxidation des Kohlenwasserstoffs neigen.

2.2.2 Zwischenstufen der Oxidation von Buten zu MSA

Die Oxidation von Buten zu MSA erfolgt in mehreren Teilschritten über verschiedene Zwischenstufen. Ai (30,31) postulierte aufgrund der in der Gasphase gefundenen Produkte und deren Selektivität die in Abb. 2.1 wiedergegebene Reaktionsfolge.

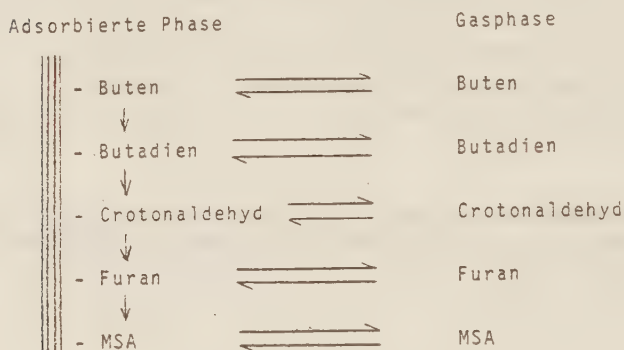


Abb. 2.1: Reaktionsschema der Oxidation von Buten zu MSA nach Ai (30, 31)

Die in der Gasphase gefundenen Komponenten sollen dabei jeweils mit ihren adsorbierten Komplexen im Gleichgewicht stehen. Die Abreaktion der adsorbierten Komponenten ist erster Ordnung bezüglich ihrer Oberflächenkonzentration. Als Zwischenstufen der Reaktion von Buten zu MSA treten Butadien, Crotonaldehyd sowie das erst später von ihm identifizierte Furan auf.

Uelgrange (32) berücksichtigt in seinem Reaktionsschema nur das adsorbierte Buten als adsorbierte Zwischenstufe, aus dem wie bei Ai über Butadien, Crotonaldehyd und Furan MSA entsteht. Als weitere

Reaktionen werden die Isomerisierung der Butene, die Bildung von Butadien und Methylvinylketon über Butanon sowie die Oxidation zu Isobutyraldehyd und Methacrolein eingeführt. Die von Delgrange gefundenen Verbindungen i-Butyraldehyd und Methacrolein, die durch Umlagerungen im Kohlenstoffgerüst des Butens entstehen, werden nicht von allen Autoren beobachtet. In kinetischen Untersuchungen innerhalb der Arbeitsgruppe (33, 34) wurde Methacrolein bei der Oxidation von 1-Buten an Vanadiumoxid und Phosphorpentoxid nachgewiesen.

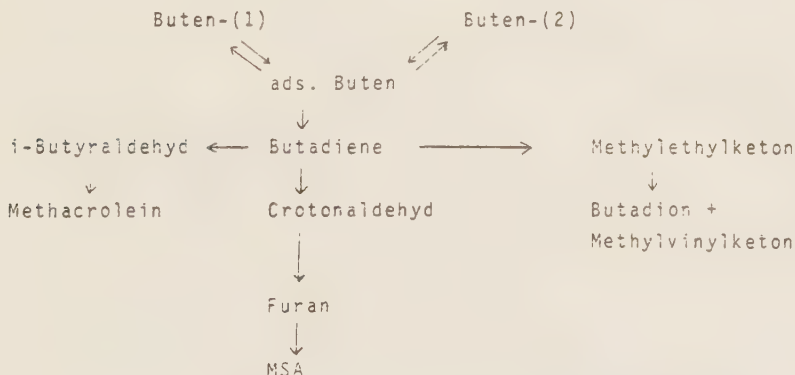


Abb. 2.2: Reaktionsschema von Delgrange (32)

Als Struktur des adsorbierten Butens auf dem verwendeten Vanadium-Molybdän-Oxidkatalysator wird ein Methylcyclopropylkation angenommen, das neben den Gerüstumlagerungen zu den Isoverbindungen auch die Gerüstumlagerung ¹⁴C-markierter n-Butene erklärt.

Samson und Shooter (35) postulieren als adsorbierte Zwischenstufe in der Oxidation von Buten zu MSA einen π -Allylkomplex, aus dem sowohl über Butadien als auch über Crotonaldehyd auf parallelen

Wegen die Bildung von MSA möglich ist. Die Reaktionsfolge ist in Abbildung 2.3 wiedergegeben. Buten-(1) und Buten-(2) stehen miteinander im Gleichgewicht. Über einen Allylkomplex werden Butadien und Crotonaldehyd unabhängig voneinander gebildet, die zu MSA weiteroxidiert werden. Der Abbau der C₄-Verbindungen zu Kohlenoxiden erfolgt über Aldehyde und Carbonsäuren, der Abbau des Allylkomplexes möglicherweise auch über Methylvinylketon.

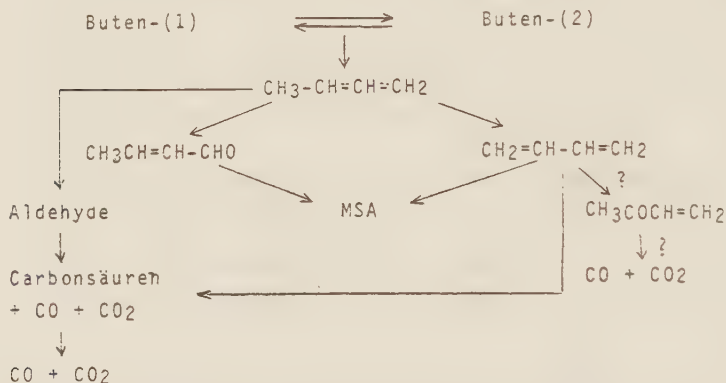


Abb. 2.3: Reaktionsfolge von Buten zu MSA und Nebenreaktionen nach Samson und Shooter (35)

Ostroushko et al. (36) schlagen das in Abbildung 2.4 wiedergegebene Reaktionsschema für die Oxidation von Buten zu MSA und Nebenprodukten an V₂O₅ und P₂O₅ vor. Wie bei Samson und Shooter wird hier die Bildung von MSA auf parallelen Wegen angenommen. Der direkte Reaktionsweg führt dabei vom Buten - es stehen Buten-(1) und Buten-(2) im Gleichgewicht - über einen Allylkomplex, Butadien und 1,4-Peroxybutadien zu MSA. Peroxybutadien kann auch über Furan zu MSA reagieren. Ausgehend vom Butadien entsteht über Crotonaldehyd, Crotonsäure und Crotonlacton ebenfalls MSA. Die Bildung von Furan aus Cro-

tonaldehyd wird ebenfalls postuliert. Aus Butadien entsteht in einer Nebenreaktion Methylvinylketon, während die Butene teilweise zu Butanal und Butanon oxidiert werden. Für Butadien wird in diesem Schema ebenso wie für Furan ein Gleichgewicht zwischen der adsorbierten Phase und der Gasphase angenommen. Die adsorbierten Zwischenstufen wurden von den Autoren vermutet, konnten - wie bspw. Crotonlacton - jedoch nicht nachgewiesen werden. In einer weiteren Veröffentlichung (37) wird dieses Schema von Ostroushko et al. ohne die adsorbierten Zwischenstufen dargestellt (Abbildung 2.5).

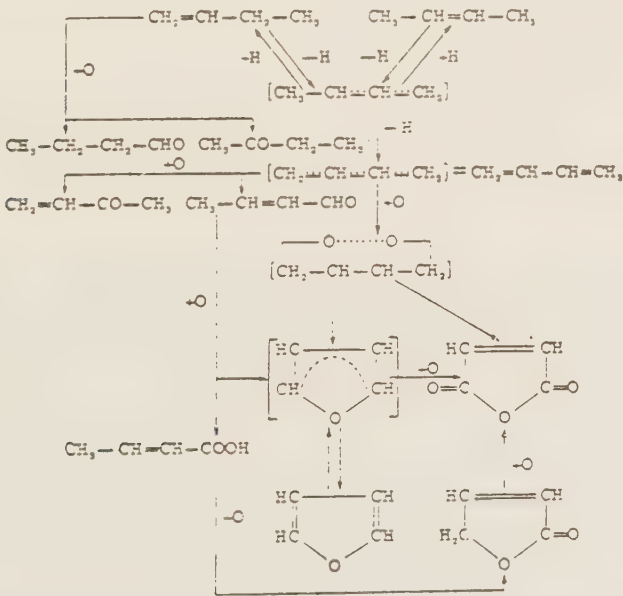


Abb. 2.4: Oxidation des Buten zu MSA nach Ostroushko et al. (36)

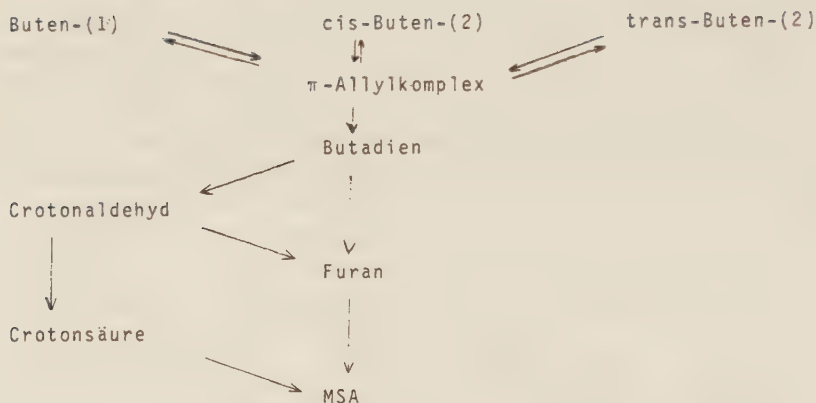


Abb. 2.5: Vereinfachte Darstellung der Oxidation von Buten zu MSA nach Ostroushko et al. (37)

Aufgrund der genannten Reaktionsschemata sind also Butadien, Crotonaldehyd, Crotonsäure, Crotolacton und Furan bzw. deren adsorbierte Komplexe als Zwischenstufen der Oxidation von Buten zu MSA möglich.

Die bisher genannten Reaktionsschemata wurden durch Untersuchungen der nach der Reaktion in die Gasphase desorbierten Produkte ermittelt. Sie geben das Geschehen auf der Katalysatoroberfläche nur unvollständig und die Gesamtreaktion teilweise stark vereinfacht wieder. So wird die Reaktion von Furan zu MSA stets als eine einzige Reaktion dargestellt. F. Weiss (38) schlägt folgenden Mechanismus für die Oxidation von Furan zu MSA vor (Abb. 2.6): Furan tritt zunächst mit seinem Kohlenstoffatom in 2-Position in Wechselwirkung mit einem Gittersauerstoff unter Bildung eines 2-Oxy-(2H)furanokations, das durch Abgabe eines Protons 2-Oxyfuran bildet. Dieses bildet mit Wasser 5-Hydroxy-2(5H)-furanon, das zu MSA weiterreagiert.

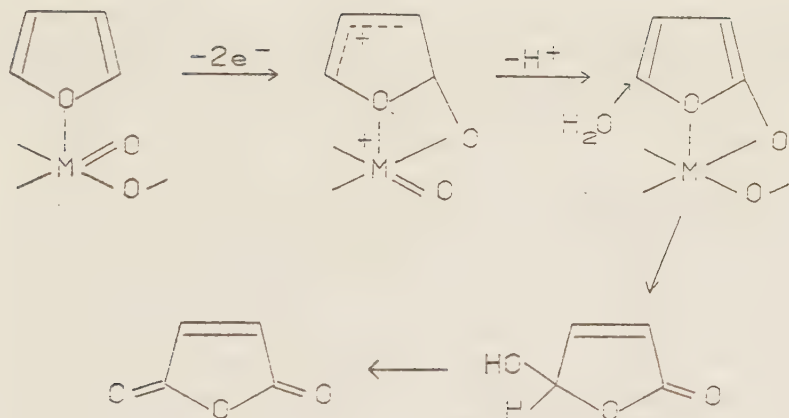


Abb. 2.6: Reaktionsschema von Weiss (38) zur Oxidation von Furan zu MSA

2.2.3 Infrarotspektren von Komponenten, die an der Oxidation von Buten zu MSA beteiligt sind

Aufgrund der bisher in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse zur Oxidation von Buten zu MSA sollten als Zwischenstufen dieser Reaktion Butadien, Crotonaldehyd, Furan, Crotonsäure, und Crotonalacton erwartet werden, die weiter zu MSA oxidiert werden können. Neben diesen Verbindungen bzw. ihren adsorbierten Komplexen treten jedoch noch eine Reihe von Verbindungen auf, die nicht mehr zu MSA weiterreagieren können. Zu diesen zählen zum Beispiel Butanon, Methylvinylketon, Isobutyraldehyd und Methacrolein, die aus Buten oder Butadien gebildet werden können. Charakteristische Adsorptionen des Butens und Butadiens im infraroten Bereich sind lediglich die zu den olefinischen Bindungen gehörenden Banden, die jedoch in dieser Umgebung, das heißt bei Anwesenheit weiterer olefinischer Verbindungen, nicht zur Identifizierung verwendet werden können.

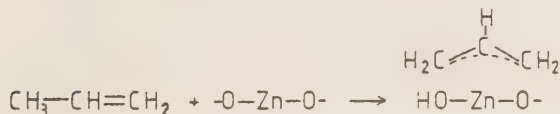
Durch Wechselwirkung der Olefine mit Feststoffkontakten kann eine starke Verschiebung der charakteristischen Banden erfolgen, wobei die entstehenden adsorbierten Komplexe zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten führen können. So untersuchten Gorokhovatskii und Mitarbeiter (8 - 10) die Bildung von Adsorptionskomplexen bei der Adsorption von Propen und Buten an unterschiedlichen Oxiden. Sie fanden dabei je nach Neigung der Kontakte, die Totaloxidation oder die partielle Oxidation der Olefine zu begünstigen, unterschiedliche Adsorptionskomplexe. Als Vorläufer der Totaloxidation fanden sie Carboxylate, die unter Spaltung der C=C-Doppelbindung entstanden, auf der Katalysatoroberfläche, während adsorbierte π -Komplexe als Vorläufer der partiellen, allylischen, Oxidation angesehen wurden. Diese π -Komplexe reagieren dann unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms zu Allylkomplexen, die allgemein als Vorläufer der allylischen Oxidation angesehen werden (11).

Rozhkova, Gerei und Gorokhovatskii (10) befaßten sich auch mit der Adsorption von Buten an Vanadiumpentoxid/Phosphorpentoxid, das mit Siliziumdioxid vermischt wurde, unter präkatalytischen Bedingungen. Buten-(1) und Buten-(2) wurden dabei zum einen nach Oxidation des Kontaktes bei 450 °C mit Luft, zum anderen nach Reduktion der Probe bei 400 °C mit Buten, bei 150 °C adsorbiert. An dem oxidierten Kontakt reversibel adsorbiertes Buten zeigt dabei eine Verschiebung der C=C-Doppelbindungsbande um ca. 30 cm^{-1} nach niederen Wellenzahlen, also eine Schwächung der C=C-Doppelbindung. Irreversibel adsorbiert Buten unter Bildung von Carboxylaten, daneben sind Banden zu finden, die gesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen zugeordnet werden können. Auf dem reduzierten Katalysator wurde eine geringere Schwächung der C=C-Doppelbindung des reversibel adsorbierten Butens-(1) gefunden, während für Buten-(2) eine geringere Bindungsschwächung wegen weiterer Banden im gleichen Wellenzahlbereich nur vermutet werden kann. Zusätzlich trat am reduzierten Kontakt eine Schwächung der C-H-Bindungen auf, die am oxidierten Kontakt nicht beobachtet wurde. Bei Adsorption von Buten-(1) in Anwesenheit gasförmigen Sauerstoffs wurden außerdem Banden gefunden, die Methyl-

vinylketon zugeordnet werden konnten. Die Autoren sind der Ansicht, daß die gefundenen Adsorptionskomplexe mit Ausnahme des reversibel adsorbierten Buten keine Vorläufer des MSA, sondern Zwischenstufen zu unerwünschten Nebenprodukten darstellen.

Die Arbeit zeigt auch die Schwierigkeit, bei der Anzahl der möglichen Produkte aufgrund des Bandenvergleichs Oberflächenkomplexe eindeutig zu identifizieren. Besonders deutlich wird diese Schwierigkeit bei einem Vergleich der möglichen Bandenlagen von π -Komplexen. So findet Burfield (39) in einem solchen Komplex des Butens die Schwingungen der C=C-Bindung bei 1595 cm⁻¹, also um etwa 50 cm⁻¹ gegenüber dem gasförmigen Buten nach niederen Wellenzahlen verschoben. Perkampus (40) findet hingegen für einen solchen Komplex eine Bande bei 1575 cm⁻¹ für die C=C-Schwingung, die durch Zugabe von Chlorwasserstoff noch weiter nach 1530 cm⁻¹ verschoben wird. Die verschiedenen Bandenlagen resultieren aus der unterschiedlichen Bindungsschwäche der C=C-Doppelbindung bei der Komplexbildung.

Der direkte Nachweis eines Allylkomplexes als adsorbierte Form von Propen und Butenen auf Zinkoxid wird von Kokes und Vent (41) geführt. Aufgrund von Isotopenmarkierungen - Wasserstoffatome wurden in Propen gegen Deuterium ausgetauscht - und ihre Auswirkungen auf die Infrarotspektren der adsorbierten Spezies wurde eine Adsorption in der Form



gefunden, wobei der Kohlenwasserstoffkomplex zwar asymmetrisch an das Zinkion gebunden ist, doch sind durch schnelle Isomerie die beiden Kohlenstoffatome C₁ und C₃ des adsorbierten Komplexes gleichwertig. Die Infrarotbande der C=C-Doppelbindung wird durch die Adsorption um ca. 100 cm⁻¹ nach niederen Wellenzahlen verschoben. Bei der Adsorption von Buten wird für die C=C-Bande eine Ver-

schiebung um annähernd den gleichen Wert gefunden. Aufgrund der Untersuchungen zur Adsorption von verschiedenen deuterierten Propenen kann eine Cyclopropylstruktur für den adsorbierten Komplex in diesem Falle als sehr unwahrscheinlich angesehen werden, da kein H-D-Austausch am mittleren Kohlenstoffatom gefunden wurde.

Die Bildung von Butadien und anderen Zwischenprodukten aus Buten ohne Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts sollte über einen Allylkomplex verlaufen. Die Bildung von Isoverbindungen wie z.B. Methacrolein, die jedoch nicht immer beobachtet werden und im weiteren Reaktionsablauf kein MSA bilden können, ist durch eine solche adsorbierte Zwischenstufe nicht erklärbar und ist offensichtlich auf den von Uelgrange postulierten Cyclopropylkomplex zurückzuführen.

Es ist also davon auszugehen, daß die Banden adsorbierter Spezies sich zum Teil erheblich von den Banden der freien Komponenten unterscheiden. Eine grobe Zuordnung sollte deshalb aufgrund von Bandentabellen, wie sie z.B. von Bellamy (42) gegeben werden, zwar möglich sein, doch ist eine genaue Identifikation nur mit Hilfe von Vergleichsspektren möglich, die unter möglichst gleichen Bedingungen wie die Spektren der Reaktionszwischenstufen erhalten wurden. Eine Identifikation von adsorbierten Komplexen sollte deshalb, soweit es möglich ist, durch einen Vergleich der bei der Adsorption der Komponenten erhaltenen Bandenlagen mit den Spektren definierter Verbindungen erfolgen und nur in den Fällen, in denen dies nicht möglich ist, sich auf die erhaltenen Gruppenfrequenzen stützen.

Wegen der Komplexität der Gesamtreaktion gibt es auch Versuche, Schritte von Einzelreaktionen aufzuklären. Zur isolierten Betrachtung eignen sich dabei insbesondere die Reaktionen der direkt zum Endprodukt führenden Zwischenstufen. Im Falle der Oxidation von Buten zu MSA sind dies die Oxidation von Furan sowie des teilweise als Zwischenstufe postulierten Croto lactons zu MSA.

Während zur Adsorption und Oxidation zu MSA von Croto lacton bisher keine Ergebnisse in der Literatur aufgeführt wurden, kann zur Adsorption von Furan sowie dessen Oxidation zu MSA auf infrarotspektroskopische Ergebnisse zurückgegriffen werden. Iovel und Shiman-skaya (12) adsorbierten Furan an V₂O₅ auf einem MgO-Träger und fanden auf der Oberfläche eine Komponente mit einer Carbonylgruppe, einer Methylengruppe und einer O=C-O-Gruppe als Strukturelementen, von der sie annahmen, daß es sich um ein Oberflächensuccinat handelt, den sie als Vorläufer des MSA ansahen. Ein Vergleich der gefundenen Bandenlagen mit dem Spektrum des Vanadylmaleates (43) zeigt jedoch, daß alle drei Banden auch in diesem Spektrum auftreten, doch fehlen zwei Banden (1540, 1630 cm⁻¹) die jedoch, wie die Abbildungen in (12) zeigen, unter Umständen durch andere Banden überlagert sind (1450, 1620 cm⁻¹).

Rivasseau et al. (13) untersuchten die Adsorption von Furan an Molybdän-Titan-Oxid mittels Infrarotspektroskopie und Thermodesorption. Die Thermodesorption von Furan, das bei 12 Torr adsorbiert wurde, zeigt zwei Maxima in der Desorptionsgeschwindigkeit bei 270 und 425 °C. Die Desorptionsprodukte sind jeweils CO, CO₂ und Furan, wobei bei höherer Temperatur der CO-Anteil gegenüber niedrigerer Temperatur erhöht ist. Die Oxidation des adsorbierten Furan zeigt, daß das Adsorbat bei Temperaturen oberhalb 320 °C desorbiert. Neben Banden des Furans entstehen Banden im Bereich von 1750 - 1650 cm⁻¹. In den Desorptionsprodukten wurde massenspektrometrisch eine Komponente mit der Masse 82 gefunden, die als Acetylendialdehyd angesehen wurde. Die Autoren vermuten daß Acetylendialdehyd eine Zwischenstufe der Oxidation von Furan zu MSA darstellt.

Im folgenden wird erläutert, inwieweit die einzelnen Zwischenstufen der Oxidation von Buten zu MSA anhand ihrer Spektren unterscheidbar sind. Wegen der Eigenabsorption des verwendeten Katalysatorsystems soll dieser Vergleich auf den transparenten Teil des Spektrums, in diesem Fall oberhalb 1275 cm⁻¹, beschränkt werden.

In Tabelle 2.1 sind deshalb die Bandenlagen der Oxidationsprodukte des Buten wiedergegeben, deren Weiteroxidation MSA ergeben kann, nämlich Butadien, Crotonaldehyd, Crotonsäure, Furan und Crotolacton, sowie die Bandenlagen des MSA. Die Daten wurden der Literatur entnommen. Ein Vergleich der Spektren zeigt teilweise Übereinstimmung in den Bandenlagen. So liegen die Carbonylbanden des Crotonaldehyds und der Crotonsäure bei 1687 bzw. 1698 cm^{-1} , die Banden der C=C-Doppelbindung bei 1637 bzw. 1655 cm^{-1} . Eine Unterscheidung beider Verbindungen ist deshalb, besonders bei Anwesenheit weiterer Komponenten, schwierig. Andere Banden sind wenig geeignet, Crotonsäure neben Crotonaldehyd nachzuweisen.

Da die Verseifung des Crotolactons 4-Hydroxycrotonsäure ergeben würde, die von der Crotonsäure aufgrund des begrenzten beobachtbaren Wellenzahlbereichs schlecht zu unterscheiden ist, scheinen die bei Einsatz von Buten, Butadien, Crotonaldehyd und Crotonsäure entstehenden adsorbierten Komponenten nicht eindeutig bestimmbar zu sein.

Tab. 2.1: Absorptionsfrequenzen von MSA und einigen Zwischenstufen der Oxidation von Buten zu MSA (in cm^{-1}) ¹⁾²⁾

Butadien	Croton- aldehyd	Croton- säure	Furan	Croto- lacton	MSA
(44)	(45)	(46)	(47)	(48)	(18)
			3167 3161 3140 3129		3180
2985				3100	3123
	2956				
		2940		2940	
2928 sh	2933				
2797	2892 2793 2712			2880	
		2650			
1821					1855
1767				1775	1780
				1745	
	1687 1637	1698 1655			
1592				1605	1592
1497			1556 1491		
1437	1441	1446 1420		1450	
	1390				
1377	1374 1303	1375 1310	1384		
1292		1285			
1280			1267		1266 1240
		1225			

1) Bandenlagen sehr schwacher Banden wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht aufgeführt.

2) Butadien gasförmig, MSA in KBr, übrige Verbindungen in flüssigem Zustand.

Die intensivsten Banden des Croto lactons sind die zur Carbonylschwingung gehörenden Banden bei 1775 und 1745 cm^{-1} , die durch Fermiresonanz aufgespalten werden (49). Die Bande der asymmetrischen Anhydridschwingung des MSA liegt nahe bei der höherfrequenten Bande des Croto lactons bei 1780 cm^{-1} . Die Bande der symmetrischen Anhydridschwingung des MSA liegt mit 1855 cm^{-1} in einem von anderen Verbindungen wenig beanspruchten Gebiet. Sie erlaubt auch eine genaue Bestimmung des MSA neben anderen Komponenten. Die Anwesenheit von Croto lacton kann dagegen durch die Anwesenheit der Bande bei 1745 cm^{-1} angezeigt werden.

Da die genannten Banden durch Adsorption der Komponenten und deren Reaktion mit dem Katalysator verschoben werden können, muß zunächst die Adsorption der Einzelkomponenten untersucht werden, ehe deren Oxidation untersucht werden kann.

Die bisher veröffentlichten Ergebnisse infrarotspektroskopischer Untersuchungen zu heterogen katalysierten Gasreaktionen wurden aus Vergleichen der Katalysatorspektren vor und nach der Zugabe des Adsorbats erhalten. Die zu adsorbierenden Komponenten wurden für einen bestimmten Zeitraum unter bestimmten Bedingungen mit dem Katalysator in Kontakt gebracht und die nach der Adsorption erhaltenen Spektren auf Veränderungen gegenüber den Ausgangsspektren untersucht. Bei gleichzeitiger Ausbildung mehrerer adsorbierter Spezies ist teilweise eine Zuordnung einzelner Banden zu einzelnen Komponenten schwierig. Hier wurde deshalb versucht, die Ausbildung von Banden im Laufe der Reaktion zu verfolgen und diese durch ihre unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten einzelnen Komponenten zuzuordnen. Erleichtert wird dies durch die Möglichkeit, die vor und nach der Adsorption erhaltenen Spektren in digitalisierter Form zu erfassen und so das nach der Adsorption der Komponenten erhaltene Spektrum mit Hilfe des vor der Adsorption erhaltenen Spektrums zu korrigieren. Das Verfahren ist mit der Korrektur von Lösungsmittelspektren in der Aufnahme von Spektren in Lösungen vergleichbar, wozu in der Literatur bereits Programme veröffentlicht wurden (50).

uabei wird zur Ermittlung des Spektrums der gelösten Komponente das Lösungsspektrum mit dem Lösungsmittelspektrum korrigiert. Das Spektrum des Lösungsmittels darf sich dazu durch die Lösung nicht verändern. Die Verhältnisse sind jedoch nur teilweise auf die spektroskopische Untersuchung von Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen übertragbar, da bei der Registrierung von Spektren in Lösungen eine Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und der zu untersuchenden Komponente nach Möglichkeit vermieden werden soll, während im vorliegenden Fall die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens, die der gelösten Komponente bzw. dem Lösungsmittel entsprechen, und die dabei auftretenden Veränderungen des Adsorbatspektrums Ziel der Untersuchung sind.

3. GRUNDLAGEN UND METHODIK

3.1 Grundlagen der Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren im Bereich von 2 bis 50 μm Wellenlänge entstehen vorwiegend durch Schwingungen von Atomen in Molekülen. Durch Absorption von Licht der Frequenz ν wird das absorbierende Molekül von einem Energiezustand E_1 in einen neuen Energiezustand E_2 überführt. Der Zusammenhang zwischen der Energiedifferenz $E_2 - E_1$ der beiden Zustände und der Frequenz des absorbierten Lichts wird durch die Beziehung wiedergegeben:

$$E_2 - E_1 = h \nu .$$

Ein Molekül mit n Atomen besitzt $3n$ Freiheitsgrade der Energie. Drei dieser Freiheitsgrade stehen der Translation zur Verfügung, bei linearen Molekülen sind zwei, bei nichtlinearen Molekülen drei Freiheitsgrade durch die Rotation besetzt. Die verbleibenden $3n-5$ bzw. $3n-6$ Freiheitsgrade stehen der Vibration zur Verfügung. Für jeden dieser Freiheitsgrade besitzt das Molekül eine Normalschwingung. Dabei schwingen alle Atome des Moleküls in Phase und die Normalschwingungen beeinflussen sich nicht gegenseitig.

Die Theorie zeigt nun, daß die Energie der einzelnen Normalschwingungen

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

ist, wobei v ganzzahlig oder null ist und als Schwingungsquantenzahl bezeichnet wird. Bei Absorption von Licht mit der Frequenz ν_0 erhöht sich der Wert von v um eins und die Schwingung wird um die Energie $h \nu_0$ reicher. Bei Emission wird der Wert von v entsprechend um eins erniedrigt. In der Regel wird der Übergang vom niedrigsten zum nächsthöheren Energieniveau beobachtet. Die Schwingungen sind bei Raumtemperatur noch nicht angeregt, weshalb hier keine Emission beobachtet werden kann.

Ein zweiatomiges Molekül besitzt nur eine Valenzschwingung, die als Schwingung der beiden Atommassen um einen gemeinsamen Schwerpunkt aufgefaßt werden kann. In der Ruhelage beträgt der Abstand beider Massen r_0 . Eine Auslenkung aus dieser Ruhelage bedeutet jeweils eine Energiezufuhr. Die Potentialkurve dieses Schwingungssystems kann durch die Morsefunktion

$$E = D \{1 - \exp[-a(r - r_0)]\}^2$$

beschrieben werden (D = Dissoziationsenergie, a = Konstante). Für Schwingungsanregungen mit geringen Energien, wie sie in der Infrarotspektroskopie vorkommen, läßt sich das Schwingungssystem jedoch mit genügender Genauigkeit als harmonischer Oszillator mit einer parabelförmigen Potentialkurve

$$E = f (r - r_0)^2$$

beschreiben (f = Bindungsstärke = Kraftkonstante des Oszillators).

Als Zusammenhang zwischen der Resonanzfrequenz dieses Oszillators ν_0 und der Bindungsstärke f sowie den beteiligten Atommassen m_1 und m_2 ergibt sich

$$\nu_0 = (1/2\pi) (f/\mu)^{0.5},$$

wobei $\mu = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$ als reduzierte Masse des Oszillators bezeichnet wird. Die auf diese Weise erhaltene Schwingungsfrequenz ist dabei schon recht genau, und unterscheidet sich wenig von den mit der Morse-Funktion als Potentialkurve erhaltenen Werten (16).

Ein Infrarotspektrum weist jedoch nicht immer $3n-5$ bzw. $3n-6$ Vibrationsbanden auf, wie man wegen der zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade erwarten würde. Die Anzahl der auftretenden Banden wird

durch Zusammenfallen mehrerer Banden reduziert. Je nach Anzahl der zusammenfallenden Banden spricht man von zwei- oder mehrfach entarteten Banden. Andere Banden, die man erwarten könnte, scheiden aufgrund der Auswahlregeln aus. Nur solche Normalschwingungen eines Moleküls absorbieren infrarotes Licht, bei denen die Aufnahme von Schwingungsenergie mit einer Veränderung des elektrischen Moments verbunden ist (51).

Wegen der Abhängigkeit der Valenzschwingungen von der Bindungsstärke und den an der Schwingung beteiligten Massen absorbieren funktionelle Gruppen jeweils in einem eng begrenzten Frequenzintervall, solange keine Kopplungen mit anderen Schwingungen des Moleküls auftreten, wodurch eine Identifikation funktioneller Gruppen aus Infrarotbandenlagen und -intensitäten möglich ist. Eine Übersicht solcher Gruppenfrequenzen wird z.B. von Bellamy (42) gegeben. Eine Identifikation von Einzelkomponenten ist jedoch in der Regel nur durch einen Spektrenvergleich möglich, wobei die Lage charakteristischer Banden hilfreich ist.

3.2 Grundlagen der quantitativen Analyse mittels Infrarotspektroskopie

Für die Intensität des Lichts, das durch ein absorbierendes Medium strahlt, gilt die Gleichung

$$- \frac{dI}{dx} = a I$$

wobei a als Absorptionskoeffizient bezeichnet wird. Sind zwei Stoffe homogen miteinander vermischt, so sind die Absorptionskoeffizienten additiv und die Beziehung lautet

$$- \frac{dI}{dx} = (a_1 + a_2) I$$

Nach Trennung der Variablen und Integration ergibt sich daraus die Beziehung

$$I = I_0 \exp\{-(a_1 + a_2) x\} = I_0 \exp(-a_1 x) \exp(-a_2 x)$$

wobei a_1 und a_2 die Absorptionskoeffizienten der einzelnen Komponenten sind und x die Schichtdicke ist. Für eine einzelne Komponente erhält man entsprechend die Beziehung

$$I = I_0 \exp(-a_1 x) \text{ bzw. } I = I_0 \exp(-a_2 x).$$

Da die Transmission als Verhältnis der Energie des Lichts vor und nach dem Durchgang durch die Probe definiert ist, ergibt sich für die Komponente i

$$T_i = \frac{I}{I_0} = \exp(-a_i x)$$

das heißt, daß die Transmission eines Gemischs aus zwei Einzelkomponenten gleich dem Produkt der Transmissionen der beiden Einzelkomponenten ist.

$$T = T_1 T_2$$

Kennt man die Transmission einer Einzelkomponente und die Transmission eines Gemischs dieser Komponente mit einer zweiten Komponente, so läßt sich die Transmission dieser zweiten Komponente zu

$$T_2 = T / T_1$$

berechnen.

Für den Fall einer homogenen Verteilung einer Komponente und kleiner Konzentrationen gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz. Dieses besagt, daß der Absorptionskoeffizient proportional zur Konzentration ist. Für ein Zweikomponentengemisch ergibt sich der Absorptionskoeffizient dann zu

$$a = \epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 ,$$

wobei ϵ_i die Extinktionskoeffizienten und c_i die Konzentrationen der Einzelkomponenten sind. Bei der Veränderung der Konzentration der Komponente i c_{i1} nach c_{i2} ändert sich deren Transmission T_{i1} nach

$$T_{i2} = T_{i1}^{(c_{i2}/c_{i1})}$$

das heißt, bei einer Änderung der Konzentration läßt sich bei Kenntnis des Konzentrationsverhältnisses aus einem gegebenen Transmissionswert der Transmissionswert bei veränderter Konzentration berechnen.

Da die genannten Beziehungen in jeder Frequenz oder jeder Wellenzahl des Spektrums gelten, können Spektren von mehreren Komponenten durch punktweise Anwendung dieser Beziehungen um das Spektrum von Einzelkomponenten korrigiert bzw. das Spektrum von Einzelkomponenten eliminiert werden. Zur Durchführung solcher Spektrenkompensationen mittels eines Prozeßrechners wurden mehrere Programme erstellt, die im Anhang A2 wiedergegeben und erläutert sind.

3.3 Kompensation von Spektren einzelner Komponenten

Ziel der Untersuchungen ist, Spektren von Adsorbaten auf einem Katalysator zu erhalten. Da sich im Strahlengang des Infrarotspektrometers neben diesen Spezies auch der Katalysator sowie die ihn umgebende Gasphase befinden, müssen Wege gefunden werden, deren Anteile im gemessenen Spektrum zu eliminieren.

Eine Möglichkeit der Eliminierung von spektralen Anteilen störender Komponenten bietet deren Kompensation im Referenzstrahlengang des Infrarotgerätes. Die vom Infrarotgerät ermittelte Transmission der Probe ist das Verhältnis des von der Probe nicht absorbierten Strahlenflusses zum eingestrahlten Strahlenfluß, das in Abhängigkeit von der Wellenzahl bestimmt wird. Dieses Verhältnis wird gemessen, indem der Lichtstrahl abwechselnd durch die Probe hindurch geleitet oder durch den Referenzstrahlengang an ihr vorbeigeleitet wird. Die spektralen Anteile einer Komponente können nun eliminiert werden, indem man eine Probe gleicher Konzentration und gleicher Schichtdicke in den Referenzstrahlengang einbaut. Sowohl der Probenstrahl als auch der Vergleichsstrahl werden im gleichen Maße abgeschwächt und die kompensierte Komponente beeinflußt das Verhältnis nicht. Eine solche Kompensation ist vor allem bei der Eliminierung von spektralen Anteilen gasförmiger Komponenten möglich. Wegen der geringen Moleküldichte und der gleichmäßigen Verteilung können gleiche Proben sehr leicht hergestellt werden. Eine Kompensation flüssiger und fester Komponenten ist dagegen wegen der hohen Moleküldichte sowie bei festen Komponenten wegen der notwendigen gleichen Beschaffenheit der sich kompensierenden Anteile beider Proben nur schwer durchzuführen.

Das Spektrum der Gasphase wurde deshalb kompensiert, indem ein konstanter Volumenstrom mit konstanter Zusammensetzung nacheinander durch beide Zellen geleitet wurde. Das erhaltene Spektrum enthielt die spektralen Anteile des Katalysators und der adsorbierten Komponenten, nicht jedoch die Anteile gasförmiger Komponenten.

Eine Eliminierung des Feststoffspektrums wäre mit einem Aufbau möglich, wie er von Bianchi et al. (52) verwendet wird. Sie verwenden im Probenstrahlengang des Infrarotgerätes eine Meßzelle, in der Feststoff und Adsorbat in Kontakt miteinander sind, während im Referenzstrahlengang Feststoff und Gasphase in zwei Zellen getrennt sind. Bei vollständiger Kompensation beider Spektrenanteile erhält man mit dem Infrarotgerät direkt das Adsorbatspektrum. Auf die Kom-

pendensation des Feststoffspektrums wurde in dieser Arbeit jedoch verzichtet, weil dafür eine Herstellung von zwei Feststoffproben mit sehr hoher Reproduzierbarkeit unbedingt notwendig ist. Dies ist jedoch wegen der erforderlichen geringen Schichtdicken (ca. 0.1mm) kaum möglich, vielmehr tritt dabei sehr leicht eine unvollständige oder zu starke Kompensation auf.

Die in Abschnitt 3.2 genannten Beziehungen können zur rechnerischen Eliminierung der Spektren von Einzelkomponenten, bspw. des Adsorbens aus überlagerten Spektren verwendet werden. Die Absorption einer Probe ist von der Wellenzahl abhängig. Das Spektrum besteht aus den verschiedenen Extinktionen bzw. Transmissionen bei unterschiedlichen Wellenzahlen. Ist das Spektrum des Adsorbens vor Adsorption bekannt, so kann es aus dem nach Adsorption erhaltenen Spektrum, das nach Kompensation des Gasphasenspektrums die Spektren von Adsorbat und Adsorbens überlagert enthält, durch punktweise Subtraktion der Extinktionen bzw. durch eine punktweise Division der Transmissionen aus dem Spektrum eliminiert werden. Man erhält auf diesem Wege das Adsorbatspektrum, das jedoch noch von möglicherweise bei der Adsorption auftretenden spektralen Änderungen des Adsorbens überlagert sein kann. Diese Schwierigkeit ist mit der hier angewandten Methodik prinzipiell nicht lösbar und muß in Kauf genommen werden und muß bei der Interpretation der jeweiligen Spektren gegebenenfalls berücksichtigt werden.

3.4 Adsorbatspektren und Komplementspektren

Adsorbatspektren werden durch Subtraktion des unbeladenen Adsorbensspektrums vom beladenen Adsorbensspektrum erhalten. Die Ausbildung einer stationären Beladung nimmt bei der Adsorption eine gewisse Zeit in Anspruch, während der nacheinander mehrere Spektren registriert werden können. Das Adsorbens weist dabei eine zunehmende Beladung auf, aus der eine Zunahme der Absorption resultiert.

Die insgesamt in einem Versuch adsorbierte Adsorbatmenge wird bei den Registrierzeiten von Spektren jeweils in zwei Teile geteilt, nämlich in die Adsorbatmenge, die bis zu diesem Zeitpunkt bereits adsorbiert wurde, und die Adsorbatmenge, die von diesem Zeitpunkt an bis zum Ende des Versuchs noch adsorbiert wird. Die Summe beider Teilmengen ergibt jeweils die gesamte Adsorbatmenge eines Versuchs. Solche Mengen werden in der Mengenlehre "komplementär" genannt. Die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt adsorbierte Menge soll daher im folgenden Adsorbatmenge zu diesem Zeitpunkt, die nach diesem Zeitpunkt adsorbierte Menge komplementäre Adsorbatmenge genannt werden. Die Spektren dieser Mengen werden im folgenden Adsorbatspektrum bzw. Komplementspektrum zu diesem Zeitpunkt genannt.

Das Spektrum beider Adsorbatanteilmengen läßt sich zu einem bestimmten Zeitpunkt ermitteln, indem zum einen von dem dann registrierten Spektrum das Katalysatorspektrum vor Adsorbatzugabe subtrahiert wird (Adsorbatspektrum), zum anderen, indem das zu diesem Zeitpunkt registrierte Spektrum von dem am Ende der Adsorbatzugabe registrierten Spektrum (Komplementspektrum) subtrahiert wird. Die Überlagerung beider so erhaltenen Spektren ergibt jeweils das Spektrum der Adsorbatmenge, die am Ende der Adsorbatzugabe adsorbiert ist.

Die zeitlich nacheinander aufgenommenen Spektren zeigen eine kontinuierliche Zunahme der Belegung. Eine ähnliche Spektrenreihe erhält man, wenn die mit zunehmender Belegung erhaltenen Spektren von dem im Endzustand erhaltenen Spektrum subtrahiert werden. Diese Komplementspektren geben jeweils das Spektrum des Adsorbats, das nach der Registrierung des Spektrums bis zum Endzustand adsorbiert wurde, wieder. Diese Komplementspektren nehmen mit zunehmender Zeit an Intensität ab. Absorptionen von Komponenten, die bei niedriger Belegung gebildet werden, erscheinen insbesondere in den Adsorbatspektren geringer Intensität, während Absorptionen von Komponenten, die erst bei hoher Belegung gebildet werden, insbesondere in den Komplementspektren geringer Intensität verstärkt gegenüber den

übrigen Komponenten erscheinen. Ein Vergleich beider Spektrenreihen läßt also erkennen, in welcher Reihenfolge Komponenten auf der Katalysatoroberfläche gebildet werden.

Ist eine Komponente bei niedriger Belegung des Katalysators in höherer Konzentration vorhanden als bei hoher Belegung, so erscheinen deren Absorptionen in den Komplementspektren als negative Banden. Ihre Überlagerung mit den Spektren anderer Komponenten hätte eine Intensitäts- und Lagenveränderung im Gesamtspektrum zur Folge. Die Bildung von Komplementspektren erscheint daher nur sinnvoll, wenn einmal adsorbierte Komponenten bei weiterer Adsorption nicht verändert werden, bzw. wenn die Konzentrationen aller adsorbierten Komponenten gemeinsam zunehmen. Bei einem Abstellen der Adsorbatzugabe sollten die Adsorbatspektren sich deshalb nicht mehr verändern.

3.5 Bestimmung der Extinktion von Banden einzelner Komponenten

Die Extinktion von Infrarotbanden einzelner Komponenten kann als Maß für die relative Konzentration dieser Komponente auf der Katalysatoroberfläche verwendet werden. Auch bei gleichzeitiger Ausbildung mehrerer Adsorbatkomplexe kann die relative Konzentration einzelner Komponenten bestimmt werden, sofern diese Banden besitzen, die nicht zu stark von Banden anderer Komponenten überlagert werden. Als Meßgröße für die relative Konzentration der Adsorbatkomplexe wird dann zweckmäßigerweise die Extinktion dieser Banden im Bandenmaximum verwendet. Um den Einfluß anderer Banden auf die Intensitätsbestimmung einer Einzelbande auszuschließen, wird die Grundlinie dieser Bande interpoliert (Abb. 3.1). Zur Bestimmung der Grundlinie wird die Tangente an die Extinktionsminima beiderseits der Bande gelegt (Verbindung der Basispunkte a in Abb. 3.1). Als Bandenintensität E wird die Extinktion zwischen Basislinie und Bandenmaximum erhalten.

Wird bei der Adsorption einer Komponente nur ein Adsorbatkomplex gebildet, so kann die Grundlinie vereinfacht auch durch Bestimmung der Extinktion in einem bandenfreien Wellenzahlbereich festgelegt werden. Bei Bandenüberlagerungen kann auf diese Weise die ungefähre Bandenintensität bestimmt werden.

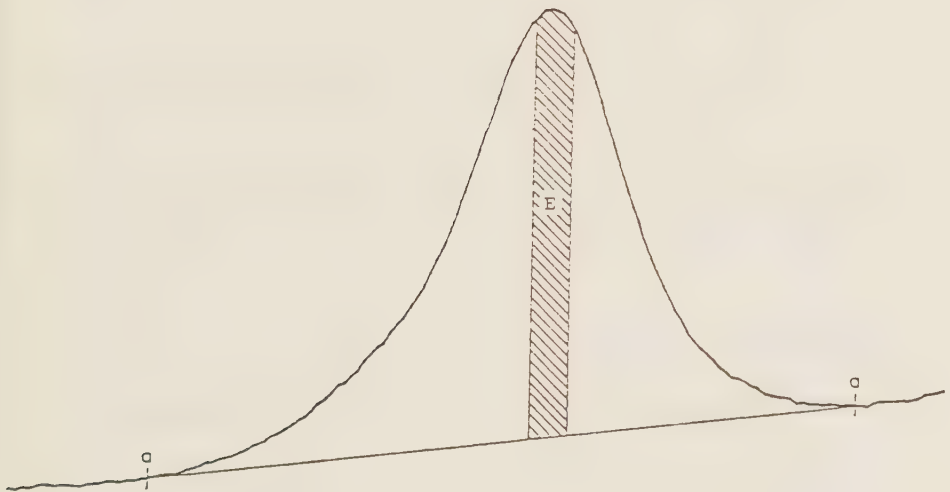


Abb 3.1: Bestimmung der Bandenintensität
(E = Intensität, a = Basispunkte)

3.6 Abschätzung der an der Bildung einer Komponente beteiligten Oberflächenplätze

Unter bestimmten Voraussetzungen ist es möglich, aus dem zeitlichen Verlauf der Oberflächenbelegung die Anzahl der an der Bildung der adsorbierten Komponente beteiligten Oberflächenplätze abzuschätzen. Für die Herleitung der folgenden Beziehung wurden dabei angenommen:

- die adsorbierte Komponente konkurriert nicht mit weiteren Komponenten um die Oberflächenplätze
- ihre Desorption sei vernachlässigbar langsam
- die Gesamtzahl der durch Adsorption belegten und der zur Adsorption zur Verfügung stehenden freien Oberflächenplätze C_0 sei im Laufe der Adsorption konstant
- die Anzahl der an der Bildung beteiligten Oberflächenplätze sei die Ordnung n der Konzentration der noch freien Oberflächenplätzen $C_0 - C_{ads}$
- die Adsorption erfolgt nach erster Ordnung hinsichtlich der Adsorbatgasphasenkonzentration C_g

Für die Adsorptionsgeschwindigkeit ergibt sich daraus der Ansatz:

$$\frac{d(C_{ads})}{dt} = K_{ads} \cdot C_g \cdot (C_0 - C_{ads})^n$$

(C_{ads} = Adsorbatkonzentration, K_{ads} = Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante, C_0 = Adsorbatkonzentration bei vollständiger Bedeckung, n = Ordnung, C_g = Gasphasenkonzentration).

Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes läßt sich diese Form umformen in

$$\frac{dE}{dt} = \epsilon \cdot d \cdot K_{ads} \cdot C_g \cdot C_0^n \left(1 - \frac{E}{E_0}\right)^n$$

(E = Extinktion, d = Schichtdicke der Probe, E₀ = Extinktion bei vollständiger Belegung).

Bei konstanter Gasphasenkonzentration können die auf der rechten Seite vor der Klammer stehenden Größen zu einer Konstante

$$K = \epsilon \cdot d \cdot K_{ads} \cdot C_g \cdot C_0^n$$

zusammengefaßt werden.

Für E₀ soll der reziproke Wert A = 1/E₀ eingeführt werden. Die Gleichung

$$\frac{dE}{dt} = K (1 - A \cdot E)^n$$

ergibt als Zeitabhängigkeit der Extinktion für

$$n=1: E = \frac{1}{A} (1 - \exp(-A K t))$$

$$n \neq 1: E = \frac{1}{A} (1 - (A (n-1) K t)^{1/(1-n)})$$

Eine solche Anpassung wurde für die bei der Oxidation von Crotonaldehyd bei 323 °C erhaltenen Extinktionen durchgeführt. Das für die Auswertung verwendete Rechenprogramm wird im Anhang A3 erläutert.

3.7 Bestimmung von Adsorptionswärmen

Als Maß für die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens kann die Adsorptionswärme des Adsorbats auf dem Adsorbens herangezogen werden. Bei niedrigen Bedeckungsgraden der Adsorbensoberfläche, z.B. bei niedrigen Adsorbatgasphasenkonzentrationen, kann von einem linearen Verlauf der Adsorptionsisothermen ausgegangen werden. Die Temperatur und Druckabhängigkeit der adsorbierten Menge m_{ads} kann durch die Gleichung

$$m_{ads} = b_0 \cdot \exp (Q_{ads} / R \cdot T) \cdot p$$

beschrieben werden. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes läßt sich diese Gleichung umformen zu

$$E = \frac{b_0 \cdot \epsilon}{M \cdot F} \exp \left(\frac{Q_{ads}}{R \cdot T} \right) \cdot p$$

(E = natürliche Extinktion, ϵ = natürlicher molarer Extinktionskoeffizient, M = Molekulargewicht des Adsorbats, F = Probenquerschnitt).

Eine Logarithmierung dieser Gleichung ergibt

$$\ln (E) = \ln \left(\frac{b_0 \cdot \epsilon}{M \cdot F} \right) + \left(\frac{Q_{ads}}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} + \ln (p)$$

Eine logarithmische Auftragung der bei konstantem Partialdruck und unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Extinktionen der adsorbierten Komponente gegen die reziproke Temperatur ergibt als Steigung der Gerade (Q_{ads}/R). Die Steigung dieser Gerade wurde durch lineare Regression zur Minimierung der Summe der Abweichungsquadrate zwischen den Messwerten und der Gerade bestimmt.

4. APPARATUR UND EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Primäres Ziel der Experimente ist der Erhalt von Infrarotspektren adsorbierter Spezies. Die Apparatur sollte eine Ermittlung solcher Spektren auch während des Ablaufs einer Reaktion erlauben. Die adsorbierte Phase ist jedoch stets von dem Adsorbens und der das Adsorbens umgebenden Gasphase eingeschlossen. Bei der Registrierung von Spektren fallen also jeweils die Spektren von Adsorbens, Adsorbat und Gasphase überlagert an. Um das Adsorbatspektrum zu erhalten, ist eine Eliminierung der Spektren von Adsorbens und Gasphase notwendig.

Eine Eliminierung des Gasphasenspektrums kann durch ein Abpumpen der Gasphase oder durch eine Spektrenkompensation mit Hilfe des Vergleichsstrahls erfolgen. Eine Evakuierung der Gasphase hätte eine Desorption des physisorbierten Teils des Adsorbats zur Folge. Da die Apparatur eine Bestimmung von Adsorbatspektren auch unter Reaktionsbedingungen erlauben soll, wird zur Eliminierung des Gasphasenspektrums die Vergleichsstrahlkompensation herangezogen. Damit ist eine Registrierung von Adsorbat- und Adsorbensspektrum ohne Eingriff in das Adsorptionssystem möglich. Die registrierten Spektren sind nicht mehr vom Gasphasenspektrum überlagert.

Die Kompensationsmethode setzt eine gleiche Zusammensetzung der gasförmigen Probe in beiden Strahlengängen voraus. Dies ist am besten durch Einstellung einer Gasphase gleicher Zusammensetzung in zwei baugleichen Meßzellen zu bewerkstelligen. Dazu kann das Durchleiten eines Volumenstromes nacheinander durch beide Meßzellen verwendet werden. Um eine gleiche Zusammensetzung der Gasphase auch bei Ablauf einer Reaktion sicherzustellen, muß der Volumenstrom genügend groß gewählt werden. Dadurch wird eine gute Durchmischung in den Zellen gewährleistet und der Umsatz begrenzt.

Das Adsorbatspektrum kann bei digitaler Registrierung des Adsorbensspektrums vor der Adsorption sowie des überlagerten Adsorbens- und Adsorbatspektrums nach der Adsorption auf rechnerischem Wege ermittelt werden (vergl. Abschnitt 3.3). Die erhaltenen Adsorbatspektren sind durch Veränderungen des Adsorbensspektrums überlagert. Diese Überlagerung ist jedoch nicht aus dem Adsorbatspektrum zu entfernen, da Veränderungen im Katalysatorspektrum ebenfalls durch die Adsorption hervorgerufen werden.

Ein Schema der für die Untersuchungen verwendeten Apparatur, deren Funktionsweise nachfolgend dargestellt ist, zeigt Abbildung 4.1. Eine Aufstellung der für den Aufbau verwendeten Komponenten ist im Anhang A1 enthalten. Die wichtigsten Einzelkomponenten werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Zur Aufnahme der Infrarotspektren wurde ein Infrarotgitterspektrophotometer (A63) verwendet, in dessen Probenraum zwei Meßzellen (A61 und A62) eingebaut wurden. An die Zellen ist über die Hähne V45 und V51 eine Drehschieberpumpe (P31) angeschlossen, die durch eine Pumpenfalle (A31) und den Absperrhahn V45 von der übrigen Apparatur getrennt ist. Der in der Apparatur eingestellte Gesamtdruck kann mit einem Kompressionsmanometer (PI 2) bestimmt werden.

Über die Hähne V52 oder V41, V44 und V51 ist je nach Strömungsrichtung der Gase eine Gasversorgung angeschlossen. Diese besteht aus zwei Druckzylindern für Sauerstoff und Stickstoff sowie zwei Versorgungssträngen. In einem Strang (V03, FI3, A13, A21, V22) wird ein mit Adsorbat beladener Stickstoffstrom eingeleitet. Der über V21 angeschlossene Teil dient zur Mischung eines unbeladenen Stickstoff-Sauerstoffgemischs. Die Gasversorgung wird in Abschnitt 4.4 näher beschrieben. Der Gesamtstrom in den Zellen wird durch einen Blasenströmungsmesser FI4 bestimmt.

An das Infrarotgerät ist über Analogleitungen eine Prozeßrechner zur digitalen Aufzeichnung von Spektren angeschlossen. Dieser Aufbau ist in Anhang A2 dargestellt.

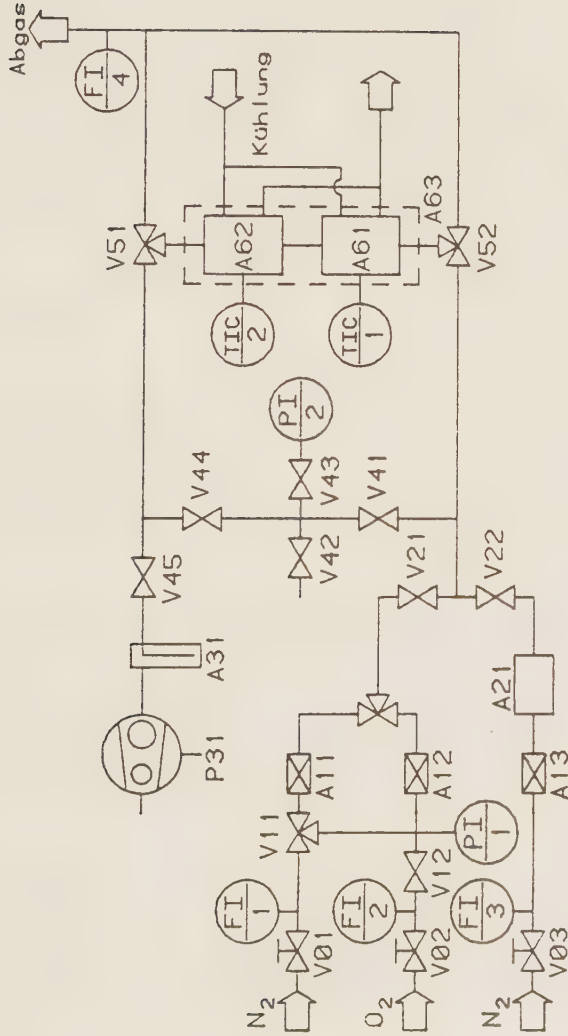


Abb. 4.1: Schema des Versuchsaufbaus

4.1 Beschreibung des verwendeten Infrarotspektrometers

Das verwendete Infrarotgerät war ein Gitterspektrometer vom Typ 580 A der Firma Perkin Elmer, Überlingen. Es wurde als Zweistrahlmeßgerät verwendet, das heißt, der in die Probe eingestrahlte Strahlenfluß wurde aus einem Vergleichsstrahl ohne Probe bestimmt. Daneben bietet es die Möglichkeit, die Transmission der Probe aus dem Strahlenfluß eines Strahls zu bestimmen, wobei der in die Probe eingestrahlte Strahlenfluß vorgegeben wird. Das Gerät besitzt gekreuzte Chopper, die Transmissionsmessungen der Probe bei erhöhter Temperatur ohne Störungen durch Wärmeemission der Probe erlauben. Zur Ermittlung eines Meßwertes sind vier Einzelmessungen erforderlich, nämlich

- Messung des Strahlenflusses im Probenstrahlengang bei eingeschaltetem Infrarotstrahler (= S)
- Messung des Strahlenflusses im Referenzstrahlengang bei eingeschaltetem Infrarotstrahler (= R)
- Messung des Strahlenflusses im Probenstrahlengang bei abgeblendetem Infrarotstrahler (= S_0)
- Messung des Strahlenflusses im Referenzstrahlengang bei abgeblendetem Infrarotstrahler (= R_0)

Die beiden letzten Messungen sind notwendig, um die Eigenstrahlung der Probe, hervorgerufen durch deren Temperatur, zu kompensieren. Die Transmission errechnet sich dann zu:

$$T = 100 \% (S - S_0) / (R - R_0).$$

Aufnahmegeschwindigkeit, Spaltbreite des Monochromators und Filtereinstellungen sind in vorprogrammierten Kombinationen wählbar. Das beste Auflösungsvermögen des Geräts ist $0,4 \text{ cm}^{-1}$, das jedoch wegen der damit verbundenen langen Registrierzeiten und des relativ hohen Rauschens nicht ausgenutzt wurde. Die in dieser Arbeit dargestellten Spektren wurden mit einem Auflösungsvermögen von $3,7$ bis $7,4 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Aufnahmezeit für ein Spektrum von 4000 bis 180 cm^{-1} liegt zwischen $2,5$ und 320 min . Durch eine Änderung der Aufnahmezeit um den Faktor 4 oder 16 kann die Spektrenqualität weiter verbessert werden. Das relative Rauschen liegt zwischen $0,1\%$ ($3,7$ bis $7,4 \text{ cm}^{-1}$ Auflösung) und 6% ($0,4$ bis $0,8 \text{ cm}^{-1}$ Auflösung).

Der Meßbereich des Geräts von 4000 bis 180 cm^{-1} konnte wegen der Eigenabsorption der Probe nur von 4000 bis ca. 1250 cm^{-1} genutzt werden. Die Spektren wurden auf einem eingebauten Schreiber dargestellt, der auch eine Verstärkung um einen Faktor bis zu 20 erlaubt. Daneben ist eine bis zu zwanzigfache Dehnung der Abszisse möglich. Die normale Darstellung ist $100 \text{ cm}^{-1}/\text{cm}$ im Bereich von 4000 bis 2000 cm^{-1} , und $50 \text{ cm}^{-1}/\text{cm}$ im Bereich von 2000 bis 180 cm^{-1} . Daneben besitzt das Spektrometer einen Spannungsausgang von 0 bis 1 Volt zur externen Darstellung der Spektren, wobei die abgegebene Spannung dem jeweiligen Ordinatenwert entspricht. Zur Synchronisation gibt ein zweiter Spannungsausgang alle 100 cm^{-1} oder, bei Wellenzahlen unterhalb 2000 cm^{-1} , alle 50 cm^{-1} , einen kurzen Spannungstoß von 12 Volt ab.

Der Probenraum des Spektrometers ist nach außen durch eine Kappe abgeschlossen, die es erlaubt, die Luft im Innenraum des Geräts von Wasserdampf und Kohlendioxid zu befreien. Dazu wird die Luft durch ein Gebläse umgewälzt und durch ein Molekularsieb vom Typ A gereinigt. Das Molekularsieb wurde regelmäßig durch Aufheizen auf 120°C regeneriert.

4.2 Spektrenaufzeichnung durch den Prozessrechner

Die digitale Aufzeichnung der Spektren wurde mit einem Prozeßrechner, Typ Dietz 621X2 (Hersteller: Firma Dietz, Mülheim) durchgeführt. Der Ausgang des Infrarotgerätes, der eine der Transmission der Probe proportionale Spannung zwischen 0 und 1 V abgibt, ist über einen Verstärker und einen Trennverstärker mit einem Analogeingang des Prozeßrechners verbunden. Das Signal wird dabei soweit verstärkt, daß der Meßbereich des Prozeßrechners (0 - 10 V) möglichst ausgenutzt wird. Der Trennverstärker dient der Potentialtrennung zwischen Rechner und Infrarotgerät. Der zweite Ausgang des Infrarotgerätes, der zur Synchronisation einen Spannungsimpuls abgibt, ist direkt mit einem Interrupteingang des Prozeßrechners verbunden. Die Aufzeichnung durch den Rechner erfolgt durch Aufnahme der am Analogeingang anliegenden Spannung in konstanten Zeitabständen. Die Spannung von 0 bis 10 V wird in Zahlenwerte zwischen 0 und 4095 umgewandelt.

Bei einer Messung muß zunächst der Probenstrahlengang des Infrarotgerätes abgeblendet werden (Einstellung von 0% Transmission). Der Rechner ermittelt vor der Registrierung eines jeden Spektrums den Wert der Grundlinie. Aus dem Aufnahmebereich, der Registrierzeit für ein vollständiges Spektrum sowie dem Wellenzahlabstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Meßwerten, die in den Rechner eingegeben werden, wird Anzahl sowie der zeitliche Abstand der Meßwerte bestimmt. Die Spektrenaufnahme wird durch den ersten Synchronisierungsimpuls gestartet, der durch das Infrarotgerät nach jeweils 50 cm^{-1} abgegeben wird. Die Synchronisation der Wellenzahl zwischen Infrarotgerät und Rechner wird mit Hilfe dieser Interruptsignale durchgeführt.

Die Programme zur Aufzeichnung der Spektren sowie deren Weiterverarbeitung sind im Anhang beschrieben.

4.3 Aufbau der verwendeten Meßzellen

Die Meßzellen entsprechen dem Prinzip von Gallei und Stolz (53). (Hersteller: Zentralwerkstätten der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, Bochum). Sie sind aus rostfreiem Stahl (Werkstoff-Nr. 1.4571 nach DIN 17440) gefertigt. Ihr Aufbau ist in Abbildung 4.2 wiedergegeben. Sie bestehen aus zwei Hauptkomponenten. Der Mantel ist ein rechteckiger Hohlblock, dessen Innenraum 20 mm und 85 mm mißt. Der Gasstrom wird entlang der Längsachse dieser Zelle geleitet. Ein- und Auslaß sind an den Schmalseiten der Zelle angebracht. An den langen Stirnflächen sind die Fenster eingesetzt. Der Infrarotstrahl durchstrahlt die Zelle entlang ihrer kurzen Achse senkrecht zur Strömungsrichtung der Gase. Die Fenster aus Natriumchlorideinkristallen sind stufenförmig geschliffen und 6 mm dick. Zu ihrer Abdichtung werden Vitondichtringe benutzt, die innen an der Stufe der Fenster anliegen. Außen ist zunächst ein weiterer Dichtring angelegt, der eine Beschädigung der Fenster beim Festziehen vermeiden soll. Darauf liegt ein Zwischenring auf, der durch einen Ring mit Gewinde gehalten wird. Um die Fenster ist eine Kühlung gelegt. Den oberen Abschluß des Mantels bildet ein Flansch, der durch einen Kupferring abgedichtet wird.

Der Gegenflansch des Mantelabschlusses bildet den Deckel der Zelle, an dem ein beheizbarer Block angebracht ist. In ihm befindet sich ein Probenhalter für Preßlinge von 13 mm Durchmesser, der sich bei eingesetztem Block genau zwischen den Fenstern befindet. Der Block wird durch zwei Heizpatronen mit je 315 Watt Leistung beheizt, die in zwei Bohrungen sitzen. Dazwischen ist eine Bohrung zur Aufnahme eines Thermoelements. Die Temperaturregelung erfolgt mit einem PI-Regler (Hersteller: Elektrowerkstatt der Abteilung Chemie der Ruhr-Universität). Das Regelthermoelement kann zusätzlich mit einem Voltmeter überprüft werden und so die Temperatur des Probenblocks bestimmt werden. Durch die direkte Beheizung des Probenblocks tritt zwischen Probe und Heizung nur vorübergehend bei Temperaturänderungen ein Temperaturgradient auf. Die Temperatur ist damit von vornherein festlegbar und erforderliche Temperaturänderungen können schnell ausgeführt werden.

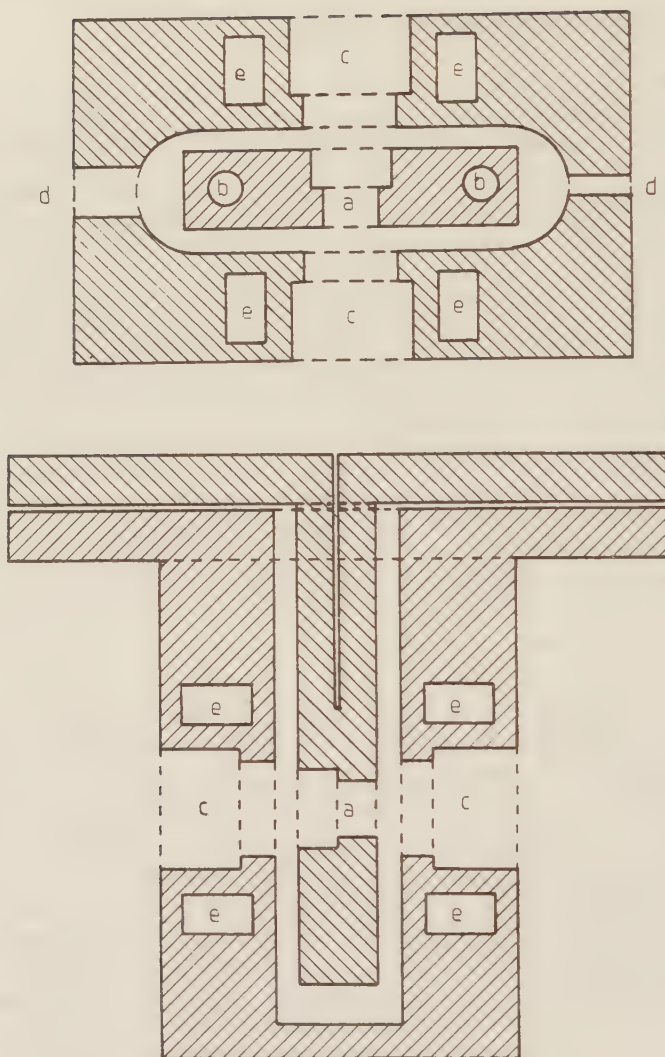


Abb. 4.2: Schnitte durch die verwendeten Meßzellen entlang des Strahlendurchgangs
 (a = Probenhalter, b = Heizung, c = Fensterhalterung, d = Gaseinlaß, e = Kühlung)

4.4 Regelung der Gaszusammensetzung

Die Zusammensetzung der Gasphase in den Meßzellen wird durch Mischen von einzelnen Gasströmen bestimmt. Als Teilströme kommen Sauerstoff, Stickstoff sowie Stickstoff, der mit Adsorbat beladen ist, in Frage. Über die Regelventile V01 und V02 werden Sauerstoff und unbelasteter Stickstoff dosiert, die Teilströme werden mit den Kapillarströmungsmessern FI1 und FI2 angezeigt. Der Druckabfall an den Kapillaren wird mit U-Rohrmanometern mit einer Schenkellänge von 700 mm gemessen, die mit Phthalsäuredibutylester gefüllt sind. Der Ester wurde wegen seines geringen Dampfdruckes (0.1 Pa) bei Raumtemperatur gewählt. Die Dichte des Esters ist 1.047 g/ml (54). Nach den Kapillarströmungsmessern werden die Gasströme, soweit notwendig, gemischt und durch Überleiten über Molekularsiebe gereinigt. Dabei ist jeweils ein Molekularsieb für sauerstoffhaltiges und sauerstofffreies Trägergas vorgesehen (A11 und A12).

Ein weiterer Stickstoffstrom, der mit dem Ventil V03 geregelt und dessen Größe mit dem Kapillarströmungsmesser FI3 gemessen wird, kann nach Überleitung über das Molekularsieb A13 im Sättiger A21 mit Adsorbat beladen werden. Dazu wird das Adsorbat zunächst in einer Blasenaula aufgegeben und in einem nachfolgenden Rückflußkühler bei tieferer Temperatur teilweise wieder auskondensiert. Die Konzentration des Adsorbats wird durch seinen Dampfdruck bei der Kondensationstemperatur sowie das Mischungsverhältnis von beladenem und unbeladenem Teilstrom bestimmt. Der Gesamtstrom kann am Zellenausgang mit dem Blasenströmungsmesser FI4 kontrolliert werden.

5. MESSUNGEN UND ERGEBNISSE

Ziel der experimentellen Untersuchungen war die Bestimmung der Strukturen adsorbierter Komponenten bei der Oxidation des Butens zu MSA. Daneben wurde aus der Temperaturabhängigkeit einer ausgesuchten Bande die Adsorptionswärme eines Komplexes bestimmt, der bei der Adsorption von MSA auf der Oberfläche des verwendeten Katalysators gebildet wurde. Weiter wurde die Reaktionsordnung der Bildung eines Adsorbatkomplexes abgeschätzt, der bei der Oxidation von Croto-lacton gebildet wurde.

Zunächst wurde die Wechselwirkung einzelner Komponenten der Oxidation von Buten zu MSA - Buten, Butadien, Furan, Croto-lacton und MSA - mit dem Katalysator bei niedrigen Temperaturen, die üblicherweise noch nicht für den Ablauf der Oxidation hinreichend sind, untersucht. Auf diesem Wege sollte festgestellt werden, welche Adsorptionskomplexe primär bei der Adsorption der einzelnen Komponenten entstehen.

Neben der Oxidation des Butens wurde die Oxidation von Furan als der letzten in der Gasphase nachgewiesenen Vorstufe des MSA sowie von Croto-lacton, das als eine direkte Vorstufe des MSA vermutet wird, untersucht.

Untersuchungen zur Adsorption von Furan im Temperaturbereich unterhalb der allgemein verwendeten Reaktionstemperaturen bei unterschiedlichen Bedingungen sollen Einflüsse dieser Bedingungen auf die Adsorbatbildung zeigen. Von besonderem Interesse ist dabei der Einfluß von gasförmigem Sauerstoff auf die Bildung einzelner Komplexe, da hier Aussagen über die Art des an deren Bildung beteiligten Sauerstoffs getroffen werden können. Diese Untersuchungen wurden auf Furan beschränkt, da in diesem Übergangsbereich die Bildung einer Reihe von Komplexen bei Adsorption anderer bekannter Vorstufen des MSA zu erwarten ist.

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt. Eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 6. Die Bedingungen der durchgeführten Versuche sind in Tabelle 5.1 wiedergegeben. Die Versuche sind in der Reihenfolge aufgeführt, in der sie im Ergebnisteil besprochen werden. Unter "Bezeichner" sind die ersten drei Zeichen der die Spektren bezeichnenden Namen wiedergegeben. Dieser Name ist jeweils in den Abbildungen der Spektren mit aufgenommen. Die letzten drei Zeichen geben die Endzeichen der Spektren wieder, aus denen die Differenz gebildet wurde. Das letzte Zeichen gibt jeweils das Endzeichen des abgezogenen Spektrums an. So bedeutet z.B. der Name "830B-1", daß von dem Spektrum "830B" das Spektrum "8301" abgezogen wurde. Lediglich in der Bezeichnung der Spektren aus der Adsorption des MSA wurde in den letzten drei Zeichen die Adsorptionstemperatur in Celsiusgraden eingesetzt. Die Spektrennamen sind in den Abbildungen von oben nach unten in der gleichen Reihenfolge wie die gezeichneten Spektren wiedergegeben.

In einem Teil der Abbildungen wurden neben den Adsorbatspektren auch die Komplementspektren aufgezeichnet. Diese geben jeweils das Spektrum der nach Registrierung der Spektren bis zur Maximalbelegung adsorbierenden Komponenten wieder. Adsorbatspektrum und Komplementspektrum ergeben überlagert jeweils das Spektrum bei maximaler Belegung. Die Adsorbatzugabe wurde jeweils beendet, wenn sich das Adsorbatspektrum innerhalb einer Stunde nur noch geringfügig änderte oder wenn die maximale natürliche Extinktion den Wert 3,0 überschritt.

Die in dieser Arbeit dargestellten Spektren sind jeweils die Adsorbatspektren. Diese Spektren sind jedoch auch durch Spektrenveränderungen des Katalysators überlagert. Eine Spektreninterpretation in den Bereichen, in denen der Kontakt vor Adsorption Banden aufweist, ist wegen möglicher Veränderungen im Spektrum des Katalysators daher unsicher. In den übrigen Bereichen erlauben die Adsorbatspektren dagegen eine weitgehend eindeutige Zuordnung bzw. Identifikation der Adsorbatkomplexe sowie eine verbesserte Bestimmbarkeit der Extinktion bei den einzelnen Wellenzahlen, da sie eine konstante

Grundlinie aufweisen. Wegen dieser Vorteile sind in diesem Abschnitt daher die Adsorbatspektren dargestellt.

Zur Darstellung von Intensitäten in den Tabellen wurden die Extinktionen im Bandenmaximum über der Grundlinie verwendet. Im bandenarmen Bereich der C-H-Valenzschwingungen wurde die Grundlinie durch Basispunkte benachbart zu den Banden aufgenommen. Da im Bereich unterhalb 1950 cm^{-1} die Banden sehr stark überlappen, ist eine solche Bestimmung hier nicht möglich. Als Basiswert wurde hier die Extinktion im bandenfreien Bereich gewählt (vergl. Abschn. 3.5).

5.1 Verwendeter Kontakt

In allen Versuchen wurde ein V205/P205/Al2O3-Trägerkontakt verwendet. Der V205/P205-Gehalt der Probe war 10 Gewichts-%. V205 und P205 wurden durch Imprägnierung auf das Aluminiumoxid aufgetragen. (Eine wässrige Lösung von 14.5 g/l Vanädyloxalat und 11.1 g/l Phosphorsäure wurde gemeinsam mit suspendiertem γ -Aluminiumoxid - Alon C / Degussa AG, Frankfurt - bei 50 °C bis zur Entfernung der freien Flüssigkeit unter Rühren eingedampft. Anschließend wurde auf 300 °C aufgeheizt und 70 h weiter getrocknet (55).) Der Kontakt wurde als Preßling in die Meßzelle im Probenstrahlengang des Infrarotgerätes eingebaut. Der Durchmesser war 13 mm. Der Preßdruck zur Herstellung der Probe betrug 1500 bar. Die spezifische Oberfläche der Probe, bestimmt nach der BET-Methode mit Stickstoff, betrug 66 m^2/g . Das Gewicht der Probe war 26 mg. Der Kontakt konnte nach den einzelnen Versuchen jeweils durch Ausheizen im Luftstrom bei 450 °C gereinigt, d.h., von anhaftenden Kohlenwasserstoffen durch deren Oxidation befreit werden.

Der Kontakt besitzt Banden bei 3780, 3730, 3670 und um 3500 cm^{-1} , die Hydroxylgruppen auf der Katalysatoroberfläche zugeordnet werden. Im unteren Wellenzahlbereich weist das Spektrum eine Bande bei 1375 cm^{-1} auf, die einer O-H-Deformation zugeordnet werden kann. Unterhalb etwa 1250 cm^{-1} ist der Kontakt nicht mehr transparent (Abb. 5.1).

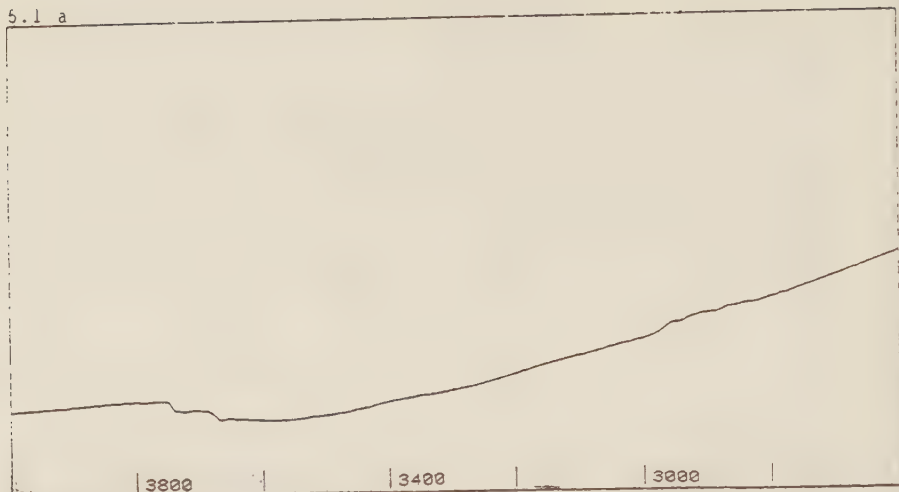
Tab. 5.1: Versuchsbedingungen

Adsorbat	Konzentration (mol-%) ²⁾	Temperatur (°C)	Trägergas	Bezeich- ner	Abschnitt
Buten	0,8	100	N ₂	-	5.2.1
Butadien	0,8	150	N ₂	-	5.2.2
Buten	1,2	350	N ₂ /O ₂	805	5.2.3
MSA	0,01	100-130	N ₂ /O ₂	MSA	5.3
MSA	0,01	150	N ₂ /O ₂	M15	5.3
Croto- lacton	0,01	100	N ₂	841	5.4.1
Croto- lacton	0,01	130	N ₂	840	5.4.1
Croto- lacton	0,01	282	N ₂ /O ₂	839	5.4.2
Croto- lacton	0,01	323	N ₂ /O ₂	846	5.4.2
Furan	0,8	105	N ₂	810	5.5.1
Furan	0,4	114	N ₂	837	5.5.1
Furan	2,0	130	N ₂	826	5.5.1
Furan	0,8	202	N ₂	827	5.5.1
Furan	0,4	286	N ₂	838	5.5.1
Furan	0,6 1)	203	N ₂ /O ₂	832	5.5.2
Furan	0,8	200	N ₂ /O ₂	829	5.5.2
Furan	0,8	278	N ₂ /O ₂	828	5.5.2
Furan	0,8	346	N ₂ /O ₂	830	5.5.2
Furan	0,4	351	N ₂ /O ₂	835/6	5.5.2

1) Furanzugabe zeitweise unterbrochen

2) Gesamtdruck: 1 bar

5.1 a



5.1 b

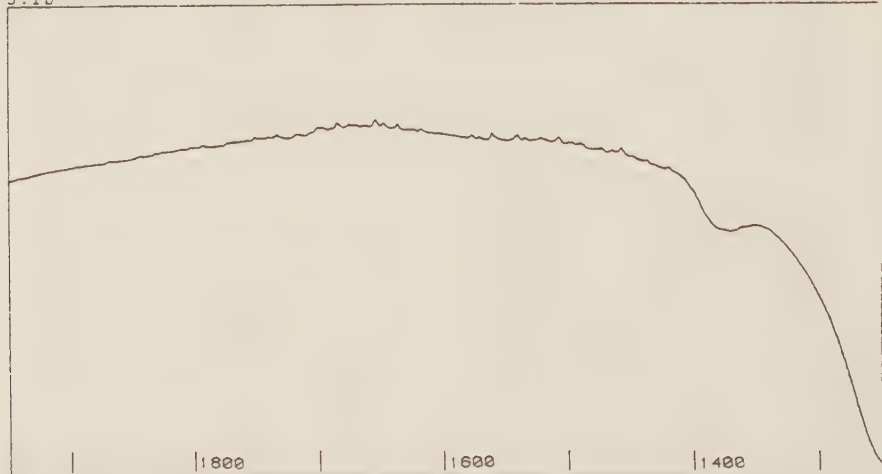


Abb. 5.1: Katalysatorspektrum ohne Adsorbat bei 350 °C
(a: 4000 - 2600 cm^{-1} ; b: 1950 - 1250 cm^{-1})

5.2 Wechselwirkung von Buten und Butadien mit dem Katalysator

Die Adsorption von Buten erfolgte bei 100 °C; bei 350 °C wurde es mittels Luftsauerstoff oxidiert, um die unter Reaktionsbedingungen gebildeten Adsorbatkomplexe nachzuweisen. Die in der Adsorption und Oxidation des Butens registrierten Adsorbatspektren werden mit den bei der Adsorption und Oxidation des Furans gebildeten Adsorbaten verglichen. Butadien wurde bei 150 °C adsorbiert, um Informationen über primär gebildete Adsorptionskomplexe zu erhalten.

5.2.1 Adsorption von Buten-(1) bei 100 °C

Die bei der Adsorption des Butens gefundenen Bandenlagen sind in Tab. 5.2 aufgeführt. Abbildung 5.2 gibt das Adsorbatspektrum des Butens wieder.

Das Adsorbatspektrum weist negative Katalysatorbanden bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} auf. Um 3490 cm^{-1} absorbieren breite Hydroxylbanden. C-H-Valenzschwingungen absorbieren bei 2980, 2930 und 2880 cm^{-1} . Das Intensitätsverhältnis der Banden bei 2980 und 2930 cm^{-1} ist ca. 1,5. Oberhalb 3000 cm^{-1} sind keine Kohlenwasserstoffbanden erkennbar. Unterhalb 2000 cm^{-1} sind Banden bei 1680, 1625, 1595, 1465, 1385 und 1335 cm^{-1} . Die Bandenintensitäten sind alle in der gleichen Größenordnung.

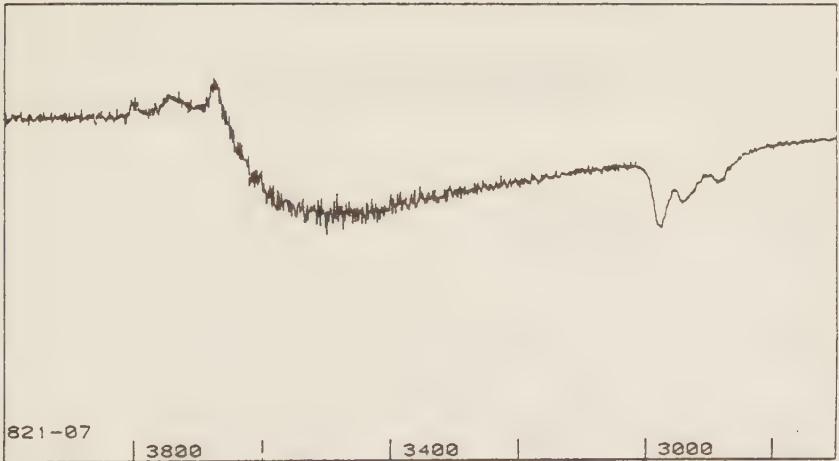
5.2.2 Adsorption von Butadien bei 150 °C

Das Adsorbatspektrum des Butadiens bei 150 °C (Abb. 5.3; Bandenlagen Tabelle 5.2) weist im Absorptionsbereich der Hydroxylgruppen Emissionsbanden bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} und Absorptionsbanden um 3540 cm^{-1} auf. C-H-Valenzschwingungen absorbieren bei 3040 und 2930 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2850 cm^{-1} . Unterhalb 2000 cm^{-1} sind Banden bei 1680(sh), 1650, 1595, 1570, 1450 (sh) und 1440 cm^{-1} . Die größte Intensität besitzen die Banden bei 1595 und 1570 cm^{-1} .

Tab. 5.2: Bandenlagen aus der Adsorption von Buten bei 100 °C
und Butadien bei 150 °C

Adsorbat	Buten	Butadien
Temp./°C	100	150
Spektrenname	821-07	8127-5
Bandenlagen	3780- 3730- 3670- 3490 2980 2930 2880 1680 1625 1595 1465 1385 1335	3780- 3730- 3670- 3540 3040 2930 2850sh 1680sh 1650 1595 1570 1450sh 1440

5.2 a



5.2 b

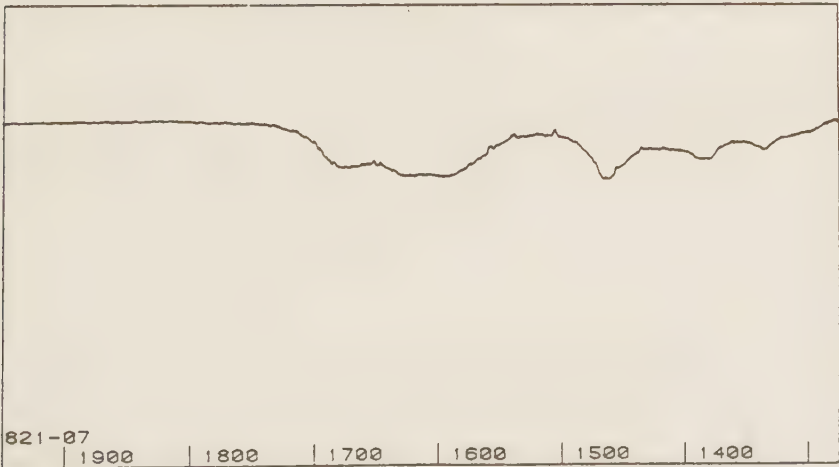
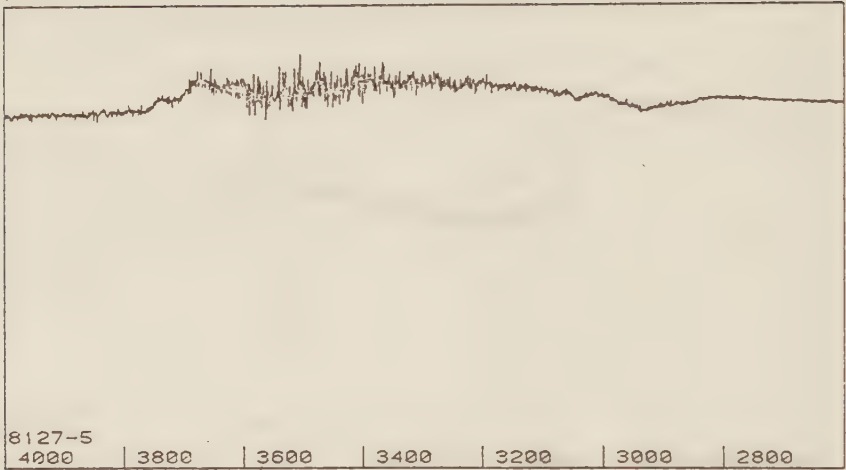


Abb. 5.2: Spektrum des adsorbierten Butens bei 100 °C von 4000-2600 cm^{-1} (a) und 1900-1275 cm^{-1} (b).

5.3 a



5.3 b

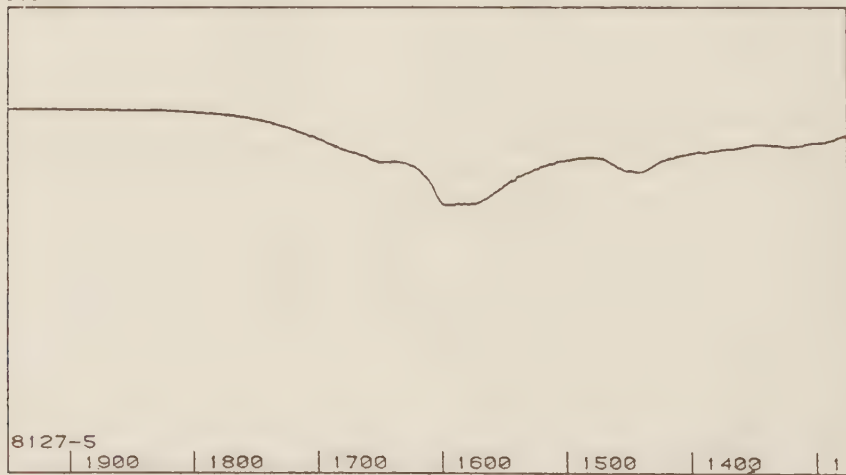


Abb. 5.3: Spektrum des adsorbierten Butadiens bei 150 °C von 4000-2600 cm⁻¹ (a) und 1900-1275 cm⁻¹ (b).

5.2.3 Oxidation von Buten-1

Die Oxidation des Butens wurde bei 350 °C mit einer Konzentration von 1.2 mol-% durchgeführt. Die erhaltenen Adsorbatspektren sind in Abbildung 5.4, die Bandenlagen und Intensitäten in Tab. 5.3 aufgenommen.

Das Adsorbatspektrum weist zu Beginn der Oxidation (Spektrum 8053-2 nach 1.2 h) im Absorptionsbereich der Hydroxylgruppen Emissionsbanden bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} auf. C-H-Valenzbanden sind bei 3080 und 2940 cm^{-1} .

Unterhalb 2000 cm^{-1} sind eine schwache Bande bei 1855, mittelstarke Banden bei 1785, 1355 und 1335 sowie starke Banden bei 1585 und 1465 cm^{-1} . Die Bande bei 1585 cm^{-1} besitzt Schultern bei 1720 und 1680 cm^{-1} . Die Bande bei 1465 cm^{-1} hat eine Schulter bei 1410 cm^{-1} .

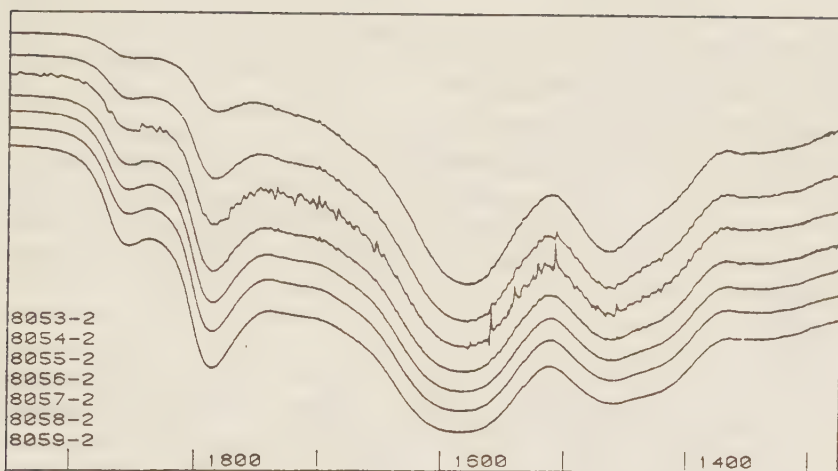
Die Oxidation wurde über einen Zeitraum von 24 h verfolgt. Die positiven und negativen Hydroxylvalenzbanden nahmen anfangs stark zu, während nach 8 h nur noch eine sehr geringe Intensitätszunahme zu verzeichnen war. Die C-H-Valenzbanden sind nur von geringer Intensität und scheinen ziemlich gleichförmig an Intensität zuzunehmen. Die stärksten Banden im Adsorbatspektrum bei 1585 und 1465 cm^{-1} nahmen in 22 h nur um ca 65 % ihrer nach 1,2 h gemessenen Intensität zu, die Banden bei 1355 und 1335 cm^{-1} wurden etwa um den Faktor 2 und die Banden bei 1785 und 1855 cm^{-1} um den Faktor 5 verstärkt.

Die Komplementspektren zeigen, daß die Intensitätszunahme um 1585 und 1465 cm^{-1} durch Banden bei 1610, 1550, 1485 und 1425 cm^{-1} hervorgerufen werden. Die Zunahme bei 1610 cm^{-1} ist absolut ungefähr gleich groß wie bei 1785 cm^{-1} . Die beiden Banden sind jedoch unterschiedlichen Komponenten zuzuordnen.

Tab. 5.3: Bandenlagen und Intensitäten aus der Oxidation von Buten bei 350 °C (Butenkonzentration = 1.2 mol-%)

Spektren- name	8053-2	8054-2	8055-2	8056-2	8057-2	8058-2	8059-2
Zeit nach Butenzu- gabe (h)	1.2	3.2	5.1	8.0	10.5	13.9	23.5
Banden- lagen							
3780	-0,04	-0,05	-0,05	-0,06	-0,06	-0,06	-0,06
3720	-0,08	-0,10	-0,11	-0,13	-0,13	-0,13	-0,13
3670	-0,12	-0,17	-0,21	-0,22	-0,23	-0,23	-0,24
3480	0,09	0,10	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12
3080	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04
2940	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
1855	0,07	0,13	0,18	0,23	0,27	0,30	0,36
1785	0,25	0,44	0,58	0,75	0,86	0,96	1,14
1720	sh	sh	sh	sh	sh	sh	sh
1680	sh	sh	sh	sh	sh	sh	sh
1585	1,23	1,47	1,61	1,77	1,87	1,96	2,10
1465	0,96	1,12	1,22	1,31	1,38	1,44	1,54
1410	sh	sh	sh	sh	sh	sh	sh
1355	0,41	0,49	0,59	0,68	0,74	0,79	0,87
1335	0,40	0,49	0,59	0,68	0,74	0,80	0,88

5.4 a



5.4 b

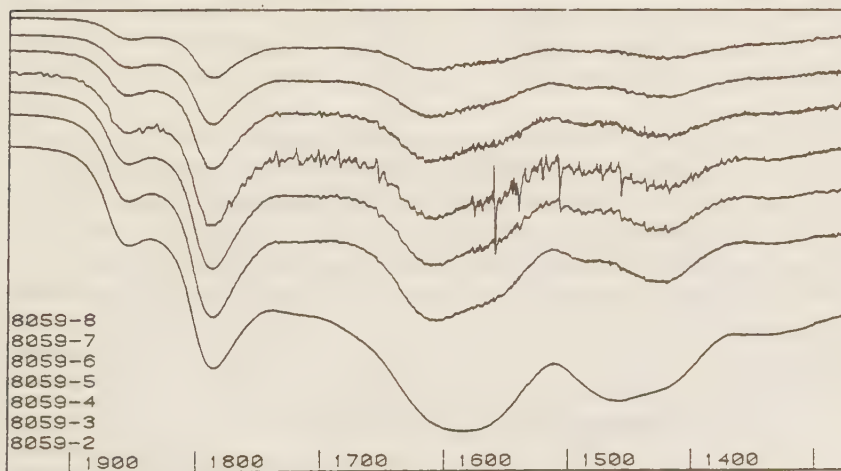


Abb. 5.4 a und b: Spektren aus der Oxidation des Butens bei 350 °C
(c = 1.2 mol-%; vergl. Tab. 5.3)

a = Adsorbatspektren von 1950 - 1275 cm⁻¹

b = Komplementspektren von 1950 - 1275 cm⁻¹

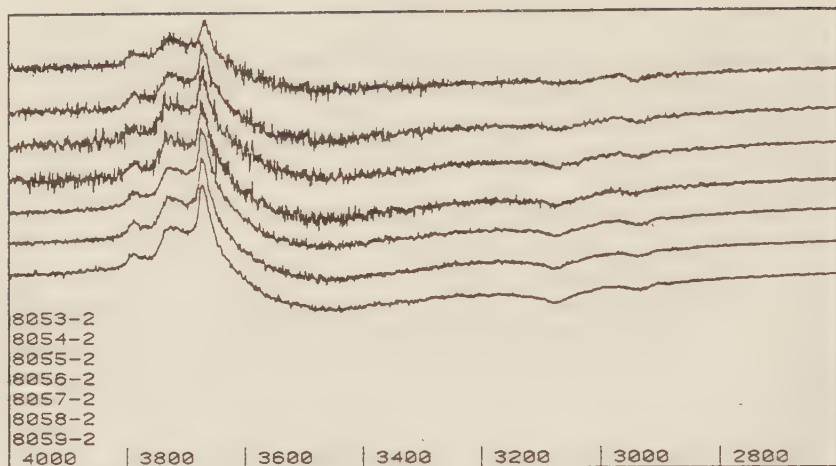


Abb. 5.4.c: Adsorbatspektren von 4000 - 2600 cm^{-1} bei der Oxidation von Buten bei 350 $^{\circ}\text{C}$, $c = 1.2 \text{ mol-\%}$

5.3 Adsorption von MSA

MSA wurde zunächst bei unterschiedlichen Temperaturen adsorbiert, um Adsorbatstrukturen zu bestimmen. Aus unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen bei unterschiedlichen Adsorbatzugabezeiten wurde zwischen weiteren Komponenten unterschieden. In Abschnitt 5.3.2 wird die Temperaturabhängigkeit der Konzentration eines einzelnen Adsorbatkomplexes durch dessen Adsorptionswärme quantitativ erfaßt.

5.3.1 Bestimmung adsorbierter Komponenten

Die bei der Adsorption von MSA auf dem Katalysator erhaltenen Adsorbatbandenlagen sind in Tab. 5.4 wiedergegeben. Die Adsorption wurde bei 100, 150, 200 und 300 $^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die Adsorbat-

spektren im stationären Zustand bei diesen Temperaturen sind in Abb. 5.5 wiedergegeben. Abb. 5.6 zeigt die Adsorbatspektren während der Bildung einer stationären Belegung bei 150 °C sowie deren Komplementspektren im Wellenzahlbereich von 1900 bis 1250 cm^{-1} .

Im Wellenzahlbereich der C-H-Valenzschwingungen treten lediglich bei 100 und 150 °C Banden auf. Bei 100 °C sind dies einige schwache Banden bei 3120, 3080, 2970 und 2940 cm^{-1} , während bei 150 °C nur noch eine sehr schwache Bande bei 3120 cm^{-1} zu erkennen ist. Bei höheren Temperaturen sind C-H-Valenzbanden nicht mehr sichtbar. Die Banden in diesem Bereich sind wegen ihrer geringen Intensität für eine Identifizierung einzelner Komponenten wenig geeignet. Weitere Banden treten im Bereich der C-C- und C-O-Bindungen unterhalb 1900 cm^{-1} auf, die zum Teil sehr stark überlappen. Die Zuordnung der Banden zu einzelnen Komponenten ist jedoch teilweise durch einen Vergleich der bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Belegungen erhaltenen Spektren möglich. Die Änderungen der Intensitätsverhältnisse einzelner Banden in den verschiedenen Adsorbatspektren zeigen, daß bei der Adsorption des MSA auf der Katalysatoroberfläche mehrere Adsorbatkomplexe nebeneinander entstehen.

Offensichtlich ist die mit steigender Temperatur im Vergleich zu den übrigen Banden starke Intensitätsabnahme der Banden bei 1856 cm^{-1} , 1780 cm^{-1} mit Schultern bei 1800 und 1760 cm^{-1} sowie der Bande bei 1280 cm^{-1} . Zusätzliche Banden treten im unteren Wellenzahlbereich auf bei 1730, 1680, 1635, 1580 bis 1585, 1460 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1400 cm^{-1} , 1320 bis 1330 cm^{-1} und 1360 cm^{-1} . Die zuletzt genannte Bande, die jedoch nur bei 300 °C mit geringer Intensität auftritt, ist möglicherweise bei den anderen Temperaturen durch benachbarte Banden verdeckt.

Um zu untersuchen, inwieweit diese Banden von einer oder mehreren Komponenten hervorgerufen werden, wurde bei einer mittleren Temperatur die Entwicklung der Banden mit zunehmender Zeit verfolgt. Die

Belegung des Katalysators nimmt, wie die Adsorbatspektren zeigen, mit zunehmender Zeit zu. Nach 20 Stunden war die Belegung des Katalysators stationär. Wegen der geringen Intensität der Banden oberhalb 2700 cm^{-1} wird diese Auswertung auf den niederfrequenten Teil des Spektrums (1900 bis 1275 cm^{-1}) beschränkt. Bei dieser Betrachtung sollen die Banden mit sehr starker Temperaturabhängigkeit nicht berücksichtigt werden, da sie bereits einer einzelnen Komponente zugeordnet wurden. Die übrigen Banden können in zwei Gruppen unterteilt werden. Der zunächst auf dem Katalysator entstehenden Komponente können die Banden bei 1730 , 1680 und 1635 cm^{-1} zugeordnet werden, während weiter die Banden bei 1580 , 1460 und 1320 bis 1330 cm^{-1} zusammengehören, wobei unsicher ist, ob nicht die Bande bei 1635 cm^{-1} im Spektrum beider Komponenten erscheint. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß Banden der einen Komponente durch Banden der anderen Komponente verdeckt und dadurch nicht erkannt werden.

Die gefundenen Banden ($1900 - 1270\text{ cm}^{-1}$) können in drei Gruppen unterteilt werden:

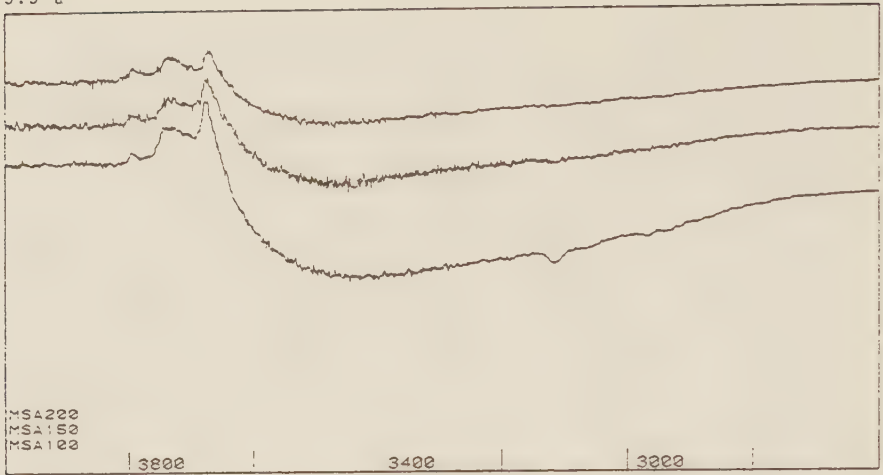
- Banden bei 1856 , 1800 (sh), 1780 , 1760 (sh) und 1280 cm^{-1}
(starke Temperaturabhängigkeit der Intensität)
- Banden bei 1580 , 1460 und $1320 - 1330\text{ cm}^{-1}$,
(langsame Intensitätszunahme) und
- Banden bei 1730 , 1680 und 1635 cm^{-1}
(schnelle Entstehung).

Die Bande bei 1635 cm^{-1} ist möglicherweise sowohl der zweiten als auch der dritten Gruppe zuzuordnen.

Tab. 5.4: Banden aus der Adsorption von HSA bei verschiedenen Temperaturen

Spektrum	MSA100	MSA150	MSA200	MSA300
Temp./K.	373	423	473	573
Bandenlagen	3780- 3730- 3680- 3500vs,br 3120vw 3080vw 2970vw 2940vw 1930vw 1856m 1780s 1760sh 1680sh 1640sh 1585vs 1455vs 1400sh 1330m 1280m	3780- 3730- 3680- 3480vs,br 3120vw 1856w 1780m 1760vw 1730sh 1680sh 1640sh 1585vs 1460vs 1400sh 1320m 1280sh	3780- 3730- 3680- 3450vs,br 1856w 1780w 1730sh 1680sh 1635sh 1580vs 1460vs 1400sh 1320m 1280sh	3780- 3730- 3680- 3450w,br 1780sh 1730w 1680sh 1635w 1580m 1460m 1360vw 1325w

5.5 a



5.5 b

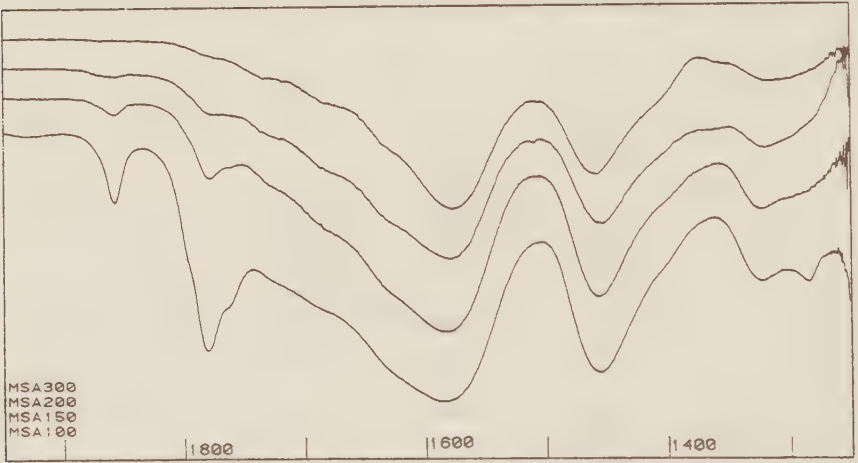
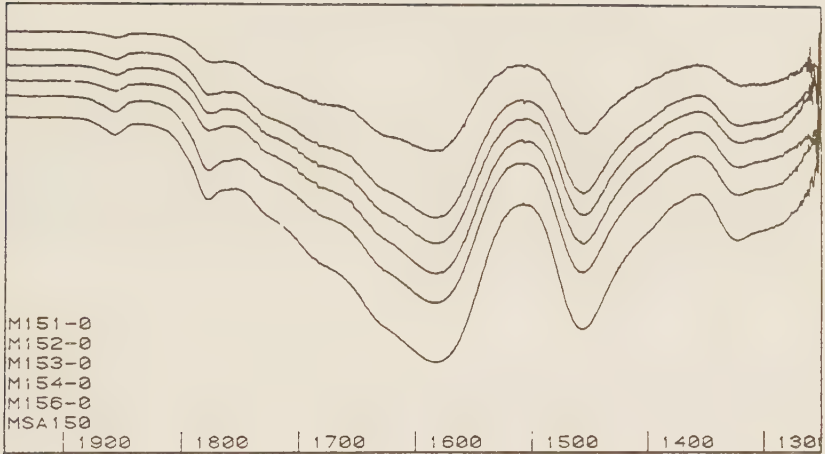


Abb. 5.5.a: Adsorbatspektrum des MSA bei 100, 150, 200 °C
von 4000 - 2600 cm^{-1}

b: Adsorbatspektren des MSA bei 100, 150, 200
und 300 °C von 1950 - 1250 cm^{-1}

5.6 a



5.6 b

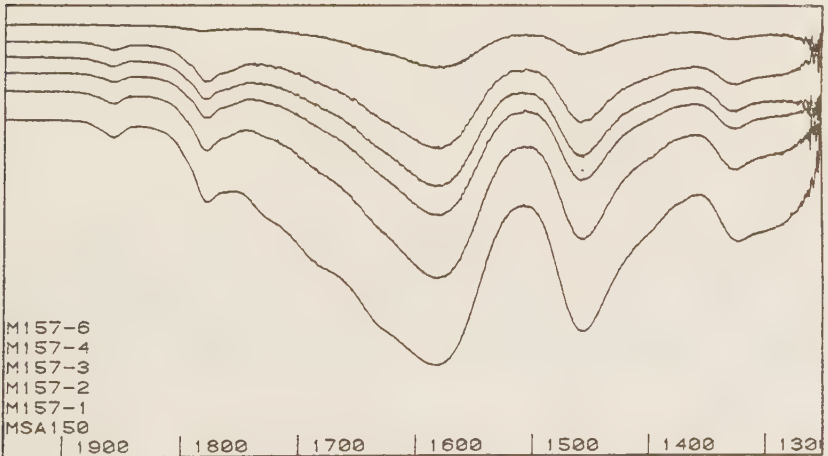


Abb. 5.6.a: Adsorbatspektren des MSA bei 150 °C bei unterschiedlichen Adsorptionszeiten von 1950 - 1250 cm⁻¹ (Zeiten: 1,5, 2,4, 5,7, 6,9, 8,3 und 16,5 h)

b: Komplementspektren aus der Adsorption von MSA bei 150 °C von 1950 - 1250 cm⁻¹

5.3.2 Bestimmung der Adsorptionswärme von MSA

Die in ihrer Intensität stark von der Temperatur abhängenden Banden bei 1856, 1780 und 1280 cm^{-1} sind gegenüber Bandenlagen des MSA (18) wenig verschoben. Die Bande bei 1856 cm^{-1} ist wenig von benachbarten Banden überlagert und eignet sich daher zur genauen Bestimmung der relativen Oberflächenkonzentration dieses Oberflächenkomplexes des MSA. Zur Bestimmung der Extinktion dieser Bande wurde das in Abschnitt 3.5 beschriebene Verfahren mit zwei Basispunkten zur Basislinienkorrektur verwendet.

Um die Adsorptionswärme des Anhydrids zu bestimmen, wurde die im stationären Zustand erhaltene Extinktion der Bande bei 1856 cm^{-1} bestimmt und deren Logarithmus gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die erhaltenen Werte waren:

Temperatur (K)	natürliche Extinktion
373	0.1975
423	0.03838
473	0.01184
573	0.00162

Der bei 573 K erhaltenen Wert liegt dabei nur wenig über der Nachweisgrenze (0.001) und ist daher mit einem gewissen Fehler behaftet. Eine lineare Regression ergab als Adsorptionswärme einen Wert von 42.7 KJ/mol. Die logarithmische Auftragung der Extinktionswerte gegen die reziproke Temperatur gibt Abb. 5.7 wieder.

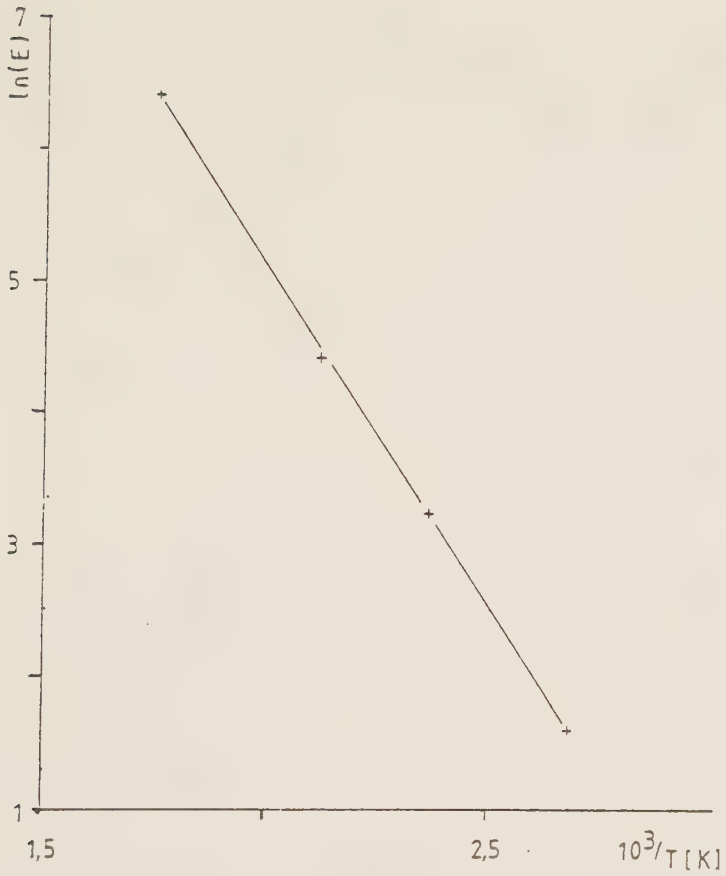


Abb. 5.7: Auftragung des natürlichen Logarithmus der Extinktion bei 1856 cm^{-1} ($\ln(E)$) gegen die reziproke Temperatur ($1/T$)

5.4 Adsorption und Oxidation von Croto lacton

Croto lacton wird in der Literatur (36) als mögliche direkte Vorstufe des MSA bei der Oxidation von Buten vermutet. Die erhaltenen Spektren wurden weiter dazu verwendet, im Vergleich mit den Spektren aus der Wechselwirkung von Furan mit dem Katalysator gemeinsame Reaktionsprodukte beider Verbindungen auf dem Katalysator festzustellen. Die Wechselwirkung von Croto lacton mit dem Katalysator wurde daher in die Untersuchungen mit einbezogen. Die Adsorption des Croto lactons bei mittleren Temperaturen (100 - 130 °C) liefert dabei Informationen über primär gebildete Adsorbatkomplexe, während bei höheren Temperaturen mit Luft als Trägergas die Weiterreaktion des Croto lactons beobachtet werden kann. In allen Versuchen mit Croto lacton wurde wegen dessen starker Adsorption auf dem Kontakt nur ein sehr geringer Partialdruck in der Gasphase (10 Pa) eingestellt.

5.4.1 Adsorption von Croto lacton

Zur Adsorption von Croto lacton wurden Versuche bei 100 und 130 °C durchgeführt. Während ein konstanter Volumenstrom mit konstantem Adsorbatpartialdruck durch die Zellen und über den Katalysator geleitet wurde, wurden nach unterschiedlichen Zeiten Spektren des Katalysators mit Adsorbat registriert, aus denen durch Subtraktion des Katalysatorspektrums im unbeladenen Zustand das Adsorbat-spektrum bestimmt wurde. Zur Bestimmung des Adsorbatspektrums reversibel adsorbierter Komponenten wurde auf einen unbeladenen Trägergasstrom umgeschaltet und zunächst das Adsorbatspektrum der Komponenten ermittelt, die unter den gegebenen Bedingungen nicht desorbieren. Durch dessen Subtraktion vom Gesamtadsorbatspektrum wurde das Spektrum reversibel adsorbierter Komponenten erhalten.

Mit zunehmender Zeit nehmen die Bandenintensitäten bei beiden Temperaturen zu. Nach dem Umschalten auf unbeladenen Adsorbatstrom gehen die Bandenintensitäten teilweise zurück, während andere Ban-

gen dadurch in ihrer Intensität nicht verändert werden. Die erhaltenen Spektrenreihen sind in Abb. 5.8 (100 °C) und 5.9 (130 °C) wiedergegeben. In Tab. 5.5 sind die Bandenlagen und Bandenintensitäten im Bereich der C-H- und O-H-Valenzschwingungen (4000 - 2700 cm^{-1}) für beide Temperaturen gemeinsam aufgeführt. Die Intensitäten der Banden unterhalb 2000 cm^{-1} sind in Tab. 5.6 für 100 °C und in Tabelle 5.7 für 130 °C wiedergegeben. Die Werte geben jeweils die Extinktion im Bandenmaximum im Vergleich zur Extinktion der Grundlinie wieder.

Adsorptionstemperatur: 100 °C

Zu Beginn der Adsorption (0,1 h) weist das Adsorbatspektrum (8412-1) Banden bei 1780, 1690, 1630, 1445, 1370 und 1335 cm^{-1} auf (Abb. 5.8 b, Tab. 5.6). Die stärkste Bande im Spektrum bei 1690 cm^{-1} besitzt eine Schulter bei 1740 cm^{-1} , die Bande bei 1630 cm^{-1} hat eine Schulter bei 1595 cm^{-1} . Das nach 0,4 h registrierte Spektrum (8413-1) zeigt eine Verstärkung der Banden, insbesondere der Bande bei 1690 cm^{-1} , die neben der Schulter bei 1740 cm^{-1} weitere Schultern bei 1705 und 1720 cm^{-1} besitzt. Die Banden bei 1782, 1445, 1370 und 1335 cm^{-1} sind verstärkt, während die Bande bei 1630 cm^{-1} durch eine Bande bei 1595 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1575 cm^{-1} verdeckt wird. Neue Banden entstehen bei 1795 cm^{-1} sowie 1350 cm^{-1} . Mit weiteren Adsorptionszeiten nehmen alle Banden an Intensität zu, besonders die Banden bei 1740, 1782 und 1795 cm^{-1} . Schultern entstehen bei 1760, 1850 und 1875 cm^{-1} (Spektren 8414-1, 8416-1, 8417-1). Im Bereich der C-H-Valenzschwingungen treten schwache Banden bei 3100, 2930, 2880 und 2725 cm^{-1} auf (Abb. 5.8 a, Tab. 5.5).

Die Desorption im Tragergasstrom zeigt eine starke Verminderung der Extinktion im Bereich von 1800 bis 1650 cm^{-1} , dies gilt besonders für die Banden bei 1782 und 1740 cm^{-1} . Bei 1690 cm^{-1} tritt eine stärkere Extinktionsabnahme als bei 1705 cm^{-1} auf. Beide Banden resultieren also von unterschiedlichen Komponenten. Die Bande bei

1445 cm^{-1} wird verbreitert. Die Absorption in diesem Bereich wird anscheinend auch von mehreren Komponenten hervorgerufen. Die Bande bei 1350 cm^{-1} verschwindet (Spektrum 8419-1, Abb. 5.8 c, Tab. 5.6). Im Bereich oberhalb 2700 cm^{-1} werden die Banden bei 3100 und 2930 cm^{-1} schwächer. Eine O-H-Bande bei 3480 cm^{-1} wird verstärkt, während Emissionsbanden bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} an Intensität leicht abnehmen (Abb. 5.8 a, Spektrum 8418-0).

Tab. 5.5: Bandenlagen und Intensitäten aus der Adsorption von Croto lacton bei 100 und 130 °C im Bereich von 4000 bis 2600 cm^{-1}

Spektrenname	8415-0	8418-0	8403-0	8405-0	8407-0 1)
Temperatur/°C	100	100	130	130	130
Zeit nach Adsorbataufgabe	1,6	18,4 1)	1,8	4,6	22,1 2)
Bandenlagen (cm^{-1})					
3780	-0,05	-0,04	-0,03	-0,03	-0,03
3730	-0,12	-0,13	-0,11	-0,12	-0,13
3670	-0,21	-0,08	-0,11	-0,12	-0,13
3480	0,55	0,64	0,31	0,35	0,38
3120 - 3090	0,09	0,06	0,06	0,06	0,05
2930	0,08	0,05	0,05	0,05	0,05
2820	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03
2725	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03

1) Nach 5,8 h wurde auf einen unbeladenen Trägergasstrom umgeschaltet.

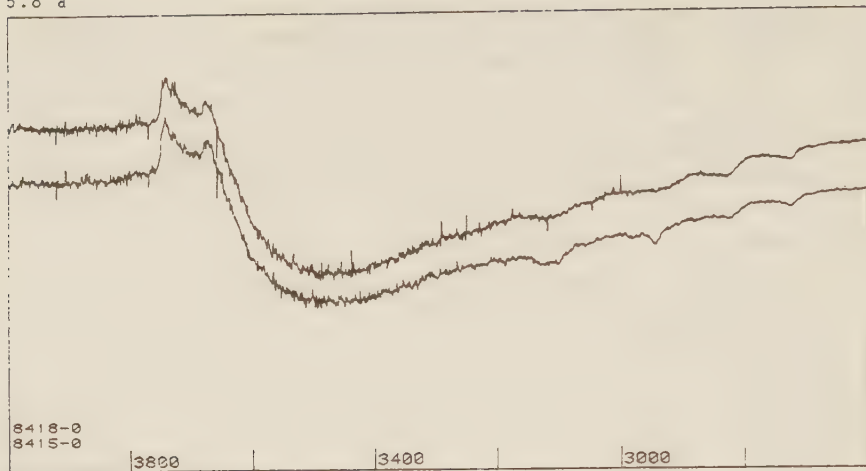
2) Nach 7 h wurde auf einen unbeladenen Trägergasstrom umgeschaltet.

Tab. 5.6: Bandenlagen und Bandenintensitäten aus der Adsorption von Croto lacton bei 100 °C im Bereich 1950 bis 1275 cm⁻¹

Spektrenname	8412-1	8413-1	8414-1	8416-1	8417-1	8419-1 1)
Aufnahmezeit nach Adsorbat- zugabe (h)	0,1	0,4	0,7	2,9	5,7	19,7
Bandenlage (cm ⁻¹)						
1850	-	-	sh	sh	sh	sh
1795	-	sh	sh	sh	sh	0,72
1782	0,01	0,16	0,62	1,00	1,19	-
1760	-	-	-	-	sh	0,88
1740	sh	sh	1,37	1,48	1,53	-
1720	-	sh	sh	sh	sh	-
1705	sh	sh	sh	sh	2,03	1,39
1690	0,26	0,98	1,64	2,01	2,03	sh
1645	-	-	-	sh	sh	w
1630	0,17	sh	sh	-	-	-
1595	sh	0,31	0,71	1,30	1,47	1,52
1575	-	sh	sh	sh	sh	sh
1445	0,06	0,33	0,62	1,08	1,15	1,17
1380	-	-	-	-	-	sh
1370	0,04	0,22	0,32	0,47	0,66	sh
1350	-	vw	vw	vw	-	-
1335	vw	0,23	0,33	0,47	0,46	0,51
1320	-	-	-	sh	sh	sh
1250	-	sh	sh	sh	sh	sh

1) Nach 5,8 h wurde auf einen unbeladenen Trägergasstrom umgestellt.

5.8 a



5.8 b

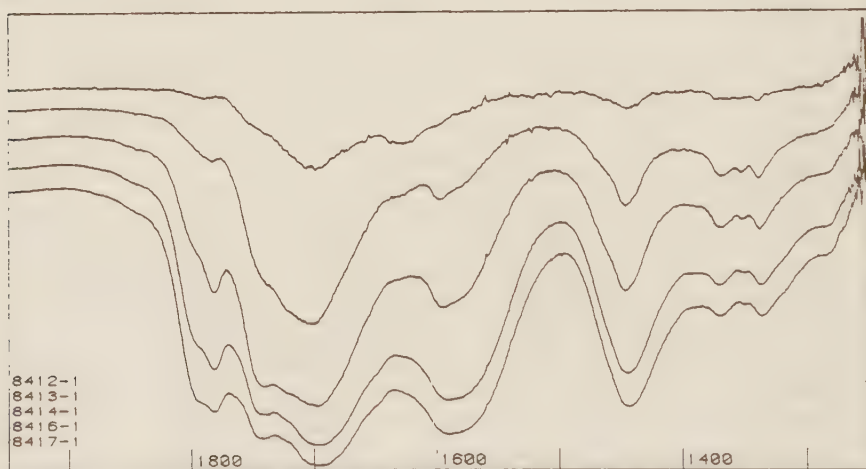
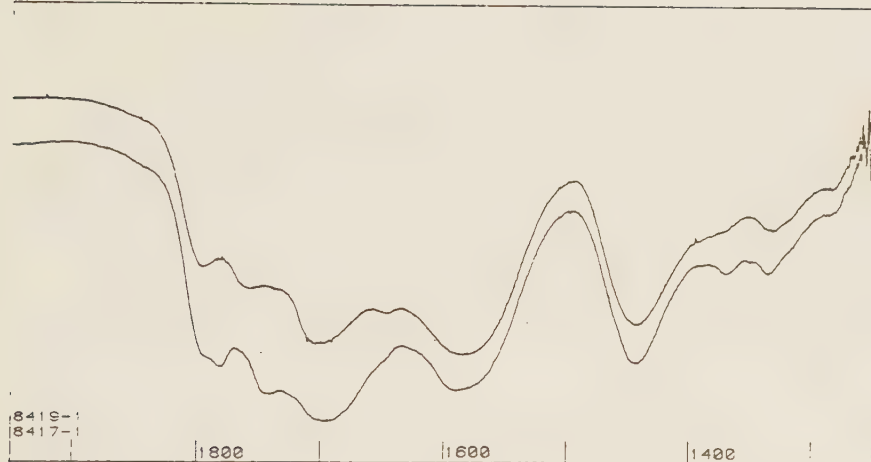


Abb.: 5.8 a und b: Adsorbatspektren von Crotonalacton bei 100 μ c
(a: 4000 - 2600 cm^{-1} , b: 1920 - 1250 cm^{-1}
in Adsorption; Zeiten und Intensitäten siehe
Tab. 5.5 bzw. Tab. 5.6)

5.8 c



5.8 d

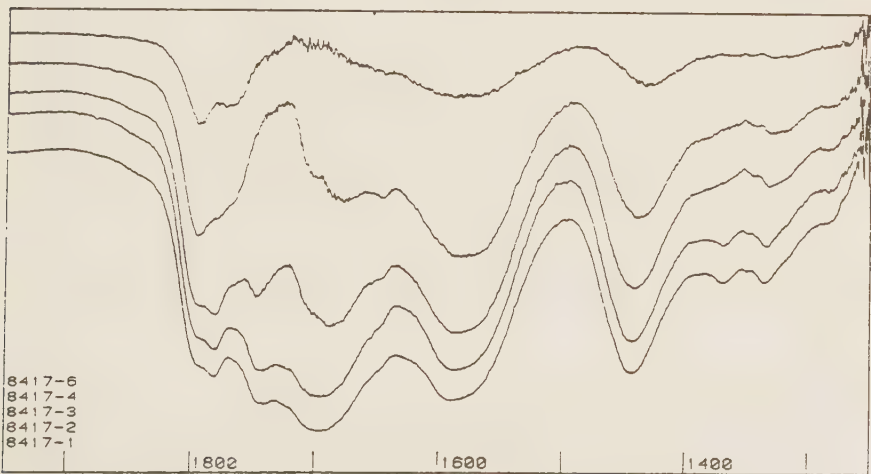


Abb. 5.8 c und d: Adsorbatspektren von Crotonolacton bei 100 °C
(c: 1950-1250 cm⁻¹, vor und nach der Desorption;
d: Komplementspektren von 1950-1250 cm⁻¹)

Adsorptionstemperatur 130 °C

Zu Beginn der Adsorption (Spektrum 8402-1, nach 0,9 h registriert) weist das Adsorbatspektrum bei 1690 und 1705 cm^{-1} seine stärksten Absorptionen auf. Beide Banden sind stark überlappt und besitzen Schultern bei 1645 bzw. 1745 cm^{-1} . Bei 1795 und 1784 cm^{-1} sind mittelstarke Banden, bei 1845 cm^{-1} ist eine Schulter entstanden. Starke Banden sind bei 1445 cm^{-1} sowie bei 1595 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1575 cm^{-1} . Das Spektrum weist bei 1370 und 1335 cm^{-1} mittelstarke Banden und bei 1280 cm^{-1} eine schwache Bande auf (Abb. 5.9 b, Tab. 5.7). Im Bereich der C-H-Valenzbanden werden Banden bei 3100, 2930, 2820 und 2725 cm^{-1} gefunden (Spektrum 8403-0; 1,8 h, Abb. 5.9 a, Tab. 5.5).

Im weiteren Verlauf nehmen die Banden bei 1795, 1590, 1570 (sh) und 1445 cm^{-1} sehr stark an Intensität zu. Die Banden bei 1690, 1705 und 1335 cm^{-1} werden in geringerem Maße verstärkt. Die Banden bei 1784 cm^{-1} sowie die Schulter bei 1845 cm^{-1} werden durch benachbarte Banden überlagert. Die Bande bei 1370 cm^{-1} ist wegen Überlagerung nur noch als Schulter erkennbar. Neu entstehen Schultern bei 1760, 1380 und 1320 cm^{-1} (Spektrum 8404-1; 3,1 h). Im Absorptionsbereich der C-H- und O-H-Valenzschwingungen treten nur noch geringfügige Intensitätsveränderungen auf (8405-0; 4,6 h; Abb. 5.9 b, Tab. 5.7).

Am Ende der Adsorption (8406-1; 6,4 h) ist die Bande bei 1595 cm^{-1} mit Schultern bei 1570 und 1645 cm^{-1} die intensivste Absorption im Spektrum. Weitere sehr starke Banden sind bei 1795, 1705, 1690 und 1445 cm^{-1} .

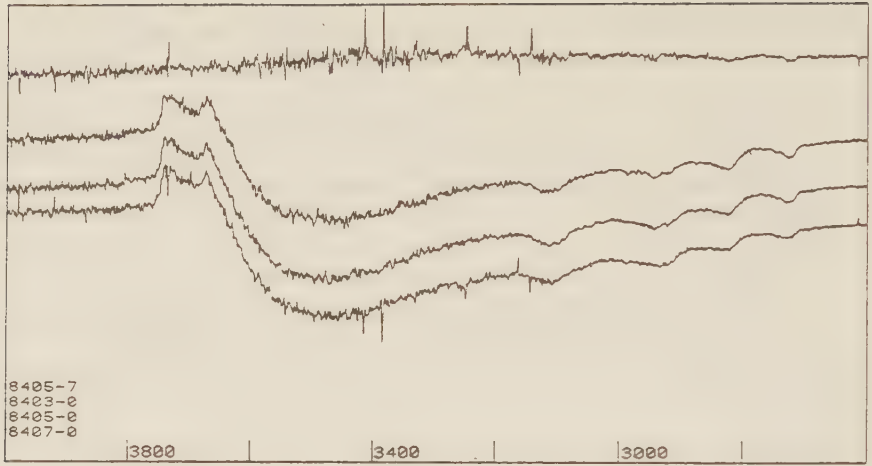
Bei der Desorption im Trägergasstrom vermindert sich insbesondere die Intensität der Banden im Wellenzahlbereich zwischen 1650 und 1800 cm^{-1} . Die Bande bei 1690 cm^{-1} wird besonders geschwächt. Die Bande bei 1445 cm^{-1} wird verbreitert. Im Bereich von 1650 bis 1475 cm^{-1} nimmt die Extinktion geringfügig zu (8408-1, erhalten 15,8 h nach Beginn der Desorption). Die C-H-Banden bei 3100, 2930, 2820 und 2725 cm^{-1} werden abgeschwächt, insbesondere die Banden bei 2820 und 2725 cm^{-1} . Die O-H-Banden werden noch geringfügig verstärkt (8407-1, 8405-7; Abb. 5.9 d, Tab. 5.5).

Tab. 5.7: Bandenlagen und Bandenintensitäten aus der Adsorption von Croto lacton bei 130 °C im Bereich von 1950 bis 1275 cm⁻¹

Spektrenname	8402-1	8404-1	8406-1	8408-1 1)
Aufnahmezeit nach Adsorbat- zugabe (h)	0,9	3,1	6,4	22,8
Bandenlage (cm ⁻¹)				
1845	sh	sh	sh	sh
1795	0,34	1,07	1,50	1,30
1784	0,33	-	-	-
1760	-	sh	1,30	1,17
1745	sh	1,09	1,33	-
1705	1,25	1,58	1,60	1,23
1690	1,23	1,54	1,57	-
1645	sh	vw	vw	sh
1595	0,76	1,44	1,65	1,72
1570	sh	sh	sh	sh
1445	0,68	1,19	1,30	1,28
1380	-	sh	sh	sh
1370	0,33	sh	sh	-
1335	0,29	0,52	0,60	0,61
1320	-	sh	sh	sh
1285	-	sh	sh	sh

1) Nach 7 h wurde auf einen unbeladenen Trägergasstrom umgestellt.

5.9 a



5.9 b

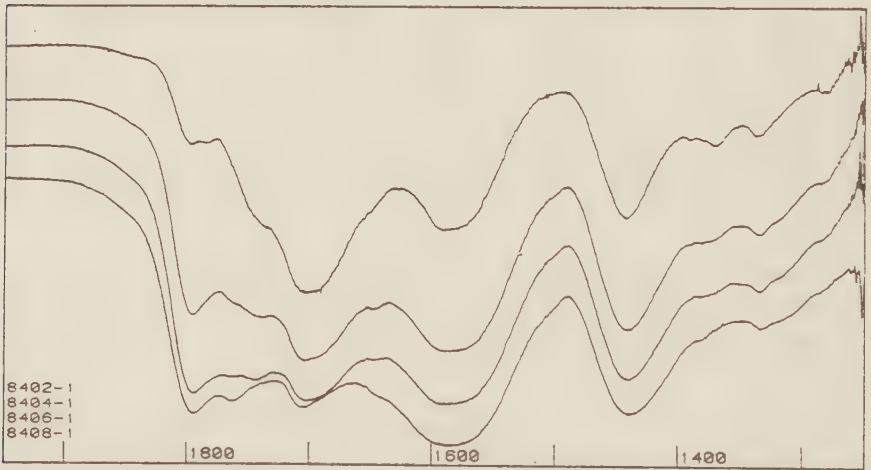


Abb. 5.9: Adsorbatspektrum des Crotonaldehyds bei 130 °C
(a: 4000-2600 cm⁻¹, b: 1950-1250 cm⁻¹; Zeiten
und Intensitäten siehe Tab. 5.5 bzw. Tab. 5.7)

5.4.2 Oxidation von Crotonolacton

Die Oxidation von Crotonolacton wurde durchgeführt, um die dabei erhaltenen Spektren mit den Spektren aus der Oxidation von Furan zu vergleichen (Abschnitt 5.5.2). Die Temperaturen wurden mit 282 und 323 °C um 300 °C gelegt, da, wie später gezeigt wird, bei etwa dieser Temperatur die Bildung von MSA aus Furan in sehr starkem Maße auftritt, während unterhalb 300 °C nur geringe Mengen MSA auf der Katalysatoroberfläche gebildet werden.

Reaktionstemperatur: 282 °C

Zum Vergleich mit den später zu besprechenden Ergebnissen aus der Oxidation und Adsorption von Furan wurde Crotonolacton bei 282 °C oxidiert. Beobachtet wurde überwiegend der Bereich der Carbonylbanden (1900 - 1275 cm⁻¹), da hier im allgemeinen die stärkeren Banden auftreten. Die Bandenlagen und die Extinktionen im Bandenmaximum sind in Tab. 5.8 aufgeführt. Abb. 5.10 gibt die Adsorbatspektren wieder.

Das Adsorbat zeigt im niedrigen Wellenzahlbereich (1900 - 1275 cm⁻¹) kurz nach der Adsorbatzugabe Banden bei 1785, 1585, 1510, 1455 und 1310 cm⁻¹. Die Bande bei 1785 cm⁻¹ besitzt eine Schulter bei 1820 cm⁻¹, die Bande bei 1585 cm⁻¹ bei 1720 cm⁻¹ (Spektrum 8392-1, 0,2 h). Die Banden bei 1585, 1455 und 1310 cm⁻¹ nehmen mit zunehmender Reaktionszeit an Intensität zu (15 - 20 % in 2,8 h). An der Bande bei 1455 cm⁻¹ wird eine Schulter bei 1410 cm⁻¹ sichtbar. Während die Bande bei 1785 cm⁻¹ ihre Intensität mit geringen Schwankungen beibehält, geht die Schulter bei 1820 cm⁻¹ an Intensität zurück. (Spektren 8393-1, 8394-1). Bei 1860 cm⁻¹ war nach 3 h eine Schulter sichtbar (8396-1). Das Adsorbatspektrum weist lediglich nach 1,5 h neben O-H-Banden bei 3780, 3730, 3670 (Emission) und 3480 cm⁻¹ (Transmission) eine C-H-Valenzschwingung bei 2930 cm⁻¹ auf (8395-0).

Tab. 5.8: Oxidation von Crotonlacton bei 282 °C

Teil I: Bandenlagen und Bandenintensitäten im Bereich von
4000 bis 2600 cm⁻¹

Spektrennamen 8395-0
Zeit nach Adsorbatzugabe (h) 1,5

Bandenlagen (cm⁻¹)

3780	-0,02
3730	-0,07
3670	-0,06
3480	0,09
2930	0,03

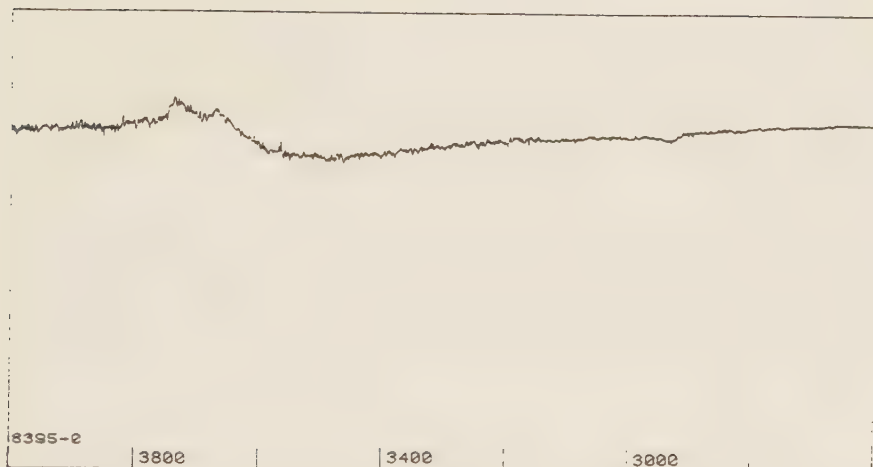
Teil II: Bandenlagen und Intensitäten im Bereich von 1900 bis
1275 cm⁻¹

Spektrennamen	8392-1	8393-1	8394-1	8396-1
Zeit nach Adsorbatzugabe (h)	0,2	0,4	0,8	3,0

Bandenlagen (cm⁻¹)

1860	-	-	-	sh
1820	sh	sh	sh	-
1785	0,18	0,17	0,16	0,17
1720	sh	sh	sh	sh
1685	0,81	0,79	0,82	0,98
1510	w	w	w	w
1455	0,48	0,49	0,51	0,58
1410	-	-	sh	sh
1310	0,24	0,24	0,24	0,28

5.10 a



5.10 b

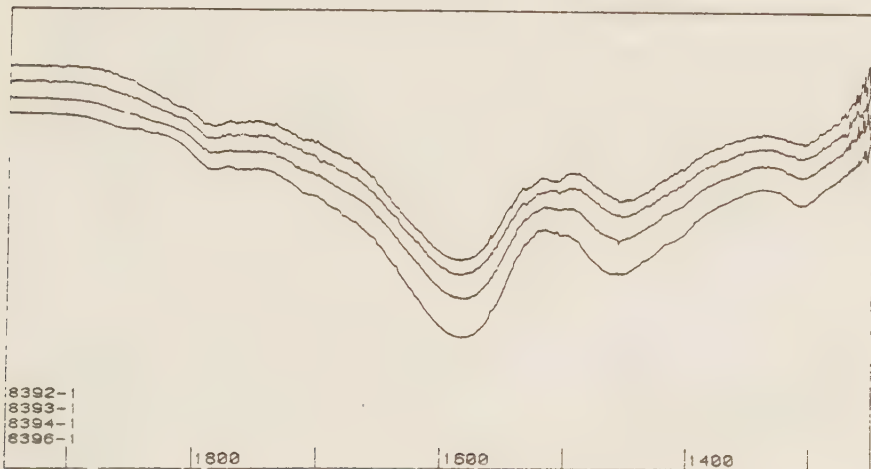


Abb. 5.10: Spektren aus Oxidation von Crotonlacton bei 282 °C
(a: 4000-2600 cm⁻¹, b: 1950-1250 cm⁻¹;
Zeiten und Intensitäten siehe Tab. 5.8)

Reaktionstemperatur: 323 °C

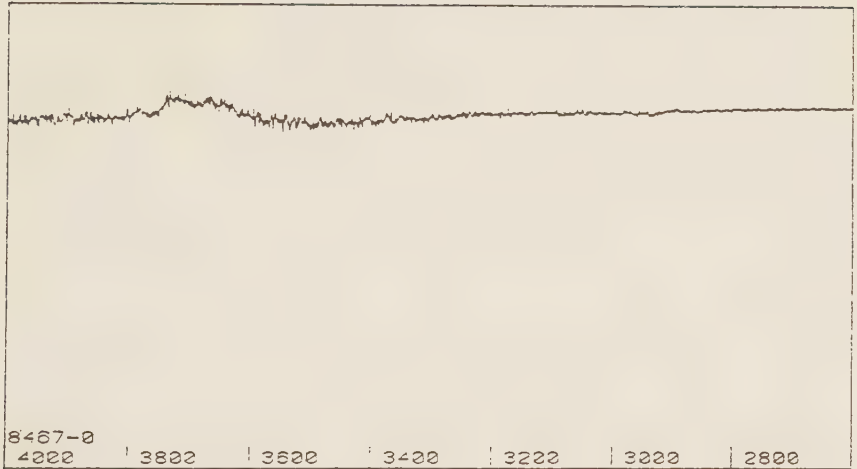
Die bei der Oxidation von Croto lacton bei 323 °C erhaltenen Spektren sind in Abb. 5.11 wiedergegeben, die entsprechenden Bandenlagen und Bandenintensitäten enthält Tab. 5.9.

Die Oxidation von Croto lacton bei 323 °C ergibt im Bereich oberhalb 2600 cm^{-1} nur drei negative Banden bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} sowie eine breite, schwache Bande um 3500 cm^{-1} . Die negativen Banden entstehen durch eine Verminderung der Bandenintensitäten der Katalysatorhydroxylgruppen, die bei den genannten Wellenzahlen absorbieren, während die breite Bande verbrückten Hydroxylgruppen zugeordnet werden kann.

Im Wellenzahlbereich von 1900 - 1275 cm^{-1} treten Banden bei 1855, 1780, 1675, 1465 und 1310 cm^{-1} auf. Die Bande bei 1575 cm^{-1} besitzt eine Schulter bei 1675 cm^{-1} (Spektrum 8462-1). Mit zunehmender Adsorptionszeit (Spektrum 8463-1, 8464-1, 8465-1) werden alle Banden verstärkt und es entsteht eine Schulter bei 1360 cm^{-1} an der Bande bei 1465 cm^{-1} . Mit weiterer Adsorbatzugabe (Spektrum 8466-1, 8468-1) wird an dieser Bande eine weitere Schulter bei 1400 cm^{-1} sichtbar. Aus der Entwicklung der Bandenintensitäten mit der Zeit lassen sich die erhaltenen Banden in zwei Bandengruppen einteilen, nämlich

- die Banden bei 1855 und 1780 cm^{-1} , deren Intensitätsverhältniss mit der Zeit relativ konstant bleibt (1:4), sowie
- 1575, 1465, 1310 cm^{-1} mit Schultern bei 1675, 1400 und 1360 cm^{-1} , deren Intensität stärker zunimmt als die der Banden bei 1855 und 1780 cm^{-1} .

5.11 a



5.11 b

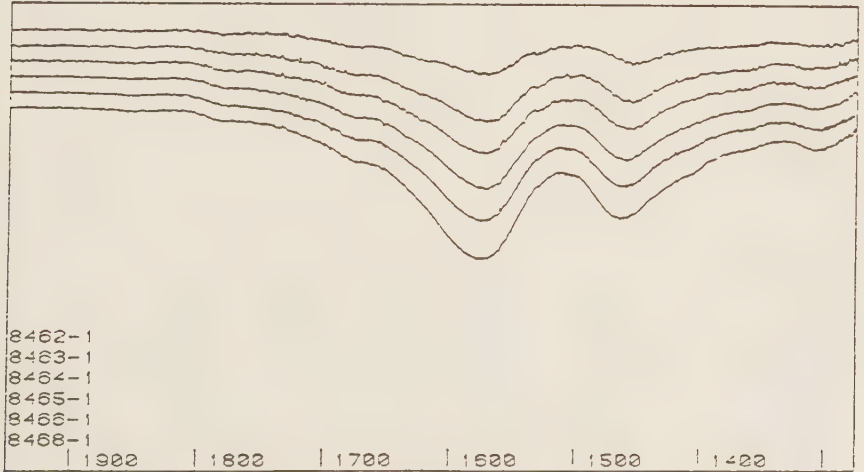


Abb. 5.11: Spektren aus Oxidation von Crotonolacton bei 323 °C
(a: 4000-2600 cm⁻¹, b: 1950-1450 cm⁻¹; Zeiten und
Intensitäten siehe Tab. 5.9)

Tab. 5.9: Bandenlagen aus der Oxidation von Crotonlacton bei 323 °C

Teil I: Bereich zwischen 4000 und 2600 cm⁻¹

Spektrennamen	8467-0
Zeit nach Adsorbatzugabe (h)	2,8

Bandenlagen (cm ⁻¹)	
3780	-0,03
3730	-0,05
3670	-0,05
3500	0,03

Teil II: Bereich zwischen 1950 und 1275 cm⁻¹

Spektrennamen	8462-1	8463-1	8464-1	8465-1	8466-1	8468-1
Zeit nach Adsorbatzugabe (h)	0,1	0,3	0,5	0,8	1,4	3,8

Bandenlagen (cm ⁻¹)						
1855	0,003	0,004	0,006	0,006	0,008	0,009
1780	0,012	0,017	0,026	0,031	0,036	0,037
1675	sh	sh	sh	sh	sh	sh
1575	0,123	0,224	0,286	0,361	0,432	0,535
1465	0,078	0,149	0,191	0,248	0,292	0,358
1400	-	-	-	-	sh	sh
1360	-	sh	sh	sh	sh	sh
1310	0,035	0,054	0,068	0,085	0,099	0,116

5.4.3 Abschätzung der an der Adsorbatbildung bei der Oxidation von Croto lacton bei 323 °C beteiligten Oberflächenplätze

Es wurde versucht, für die beiden intensivsten Banden bei der Oxidation von Croto lacton bei 323 °C bei 1575 und 1465 cm^{-1} eine Anpassung in der in Abschnitt 3.6 beschriebenen Form durchzuführen, um aus dem zeitlichen Verlauf der Extinktionen die Ordnung in den an der Adsorbatbildung beteiligten Oberflächenplätzen abzuschätzen. Dabei wurde nacheinander die Ordnung auf Werte von 1 bis 8 festgesetzt und die Konstanten A und K angepaßt.

Das Ergebnis ist in Tab. 5.10 wiedergegeben. Die Quadratsumme zwischen den Funktionswerten und den gemessenen Werten zeigt für beide Wellenzahlen bei unterschiedlichen Werten ein Minimum. Für 1575 cm^{-1} liegt dieses Minimum bei einer Ordnung von 4, während es für die Wellenzahl von 1465 cm^{-1} bei einer Ordnung von 3 liegt. Die Unterschiede der für die einzelnen Ordnungen erhaltenen Abweichungsquadrate S sind jedoch bei höheren Ordnungen gering.

Tab. 5.10: Ergebnisse der Anpassung zur Ermittlung der Ordnung bezüglich der freien Oberflächenplätze

Ordnung	A(1575)	A(1465)	K(1575)	K(1465)	104S(1575)	104S(1465)
1	1,966	2,922	0,871	0,563	41,2	12,3
2	1,681	2,478	1,194	0,758	5,3	0,4
3	1,405	2,060	1,384	0,870	1,0	0,2
4	1,195	1,746	1,509	0,942	0,5	0,8
5	1,036	1,511	1,597	0,992	0,8	1,4
6	0,913	1,329	1,663	1,029	1,2	1,9
7	0,816	1,186	1,713	1,058	1,6	2,3
8	0,737	1,070	1,754	1,081	1,9	2,6

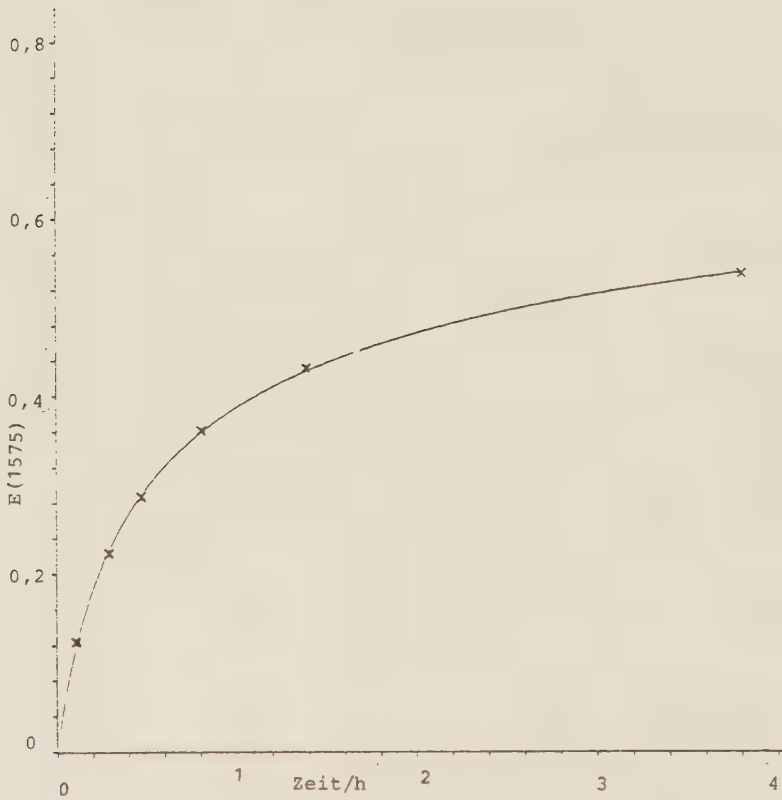


Abb. 5.12: Vergleich der gemessenen (X) Extinktionswerte bei 1575 cm^{-1} mit dem zeitlichen Verlauf einer Adsorption 4. Ordnung in den Oberflächenplätzen



Abb. 5.13: Vergleich der gemessenen (+) Extinktionswerte bei 1465 cm^{-1} mit dem zeitlichen Verlauf einer Adsorption 3. Ordnung in den Oberflächenplätzen

5.5 Adsorption und Oxidation von Furan

Die Adsorption von Furan wurde bei 105, 114, 130, 200 und 286 °C mit Stickstoff als Trägergas sowie in Gegenwart von gasförmigem Sauerstoff (20% in Stickstoff) bei 200, 278 und 350 °C untersucht.

Mikropulsversuche zur Adsorption von Furan an einem V₂O₅/P₂O₅/Al₂O₃-Trägerkontakt mit einem V₂O₅/P₂O₅-Gehalt von 33 % zeigten im Temperaturbereich um 100 °C ein starkes Tailing des auf einen Eingangspuls in Form eines Diracstoßes am Ende der Schüttung erhaltenen Elutionspeaks. Dieses Tailing trat bei niedrigeren Temperaturen nicht auf und ist auf eine verstärkte Wechselwirkung zwischen Furan und dem genannten Feststoffsystem zurückzuführen (73). In diesem Temperaturbereich wurde die Adsorption von Furan deshalb bei mehreren, sehr eng beieinanderliegenden Temperaturen infrarotspektroskopisch untersucht.

Im folgenden werden nun die bei den einzelnen Temperaturen erhaltenen Ergebnisse besprochen. Dabei wird die Adsorption des Furan mit Stickstoff als Trägergas als Adsorption, die Adsorption des Furan mit einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch als Oxidation bezeichnet. Die Ergebnisse aus der Adsorption des Furan mit Stickstoff als Trägergas sollen zunächst für die einzelnen Temperaturen getrennt besprochen werden (Abschnitt 5.5.1). Die Ergebnisse aus der Oxidation des Furan bei verschiedenen Temperaturen werden in Abschnitt 5.5.2 dargestellt.

5.5.1 Adsorption des Furans

Adsorptionstemperatur: 105 °C

Wie bei der Adsorption des Furans bei 105 °C erhaltenen Spektren sind in Abb. 5.14, die Intensität der Banden in Tab. 5.11 wiedergegeben.

Das Adsorbatspektrum des Furans bei 105 °C zeigt im Anfangsstadium negative Banden bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} sowie eine sehr breite Absorptionsbande bei 3480 cm^{-1} . Zwischen 3150 und 3120 cm^{-1} tritt eine sehr schwache Bande auf. Die stärksten Banden im Spektrum haben Maxima bei 1690, 1595 und 1455 cm^{-1} . Banden bei 1795, 1760, 1565, 1490, 1395, 1335 und 1285 cm^{-1} sind von geringer Intensität und werden teilweise durch die starken Banden überlagert (Spektrum 8103-2). Mit zunehmender Adsorptionszeit nehmen besonders die Banden bei 1595, 1565, 1490, 1455 und 1395 cm^{-1} an Intensität zu, wobei bei 1550 cm^{-1} eine weitere Schulter auftritt. Die Bande bei 1595 cm^{-1} wird nach höheren Wellenzahlen verbreitert. Die Banden oberhalb 3000 cm^{-1} werden ebenfalls verstärkt. Die Banden bei 1795, 1760, 1690, 1335 und 1285 cm^{-1} verändern ihre Intensität nur geringfügig (Spektrum 8104-2, 8105-2). Aus den Komplementspektren (8105-4, 8105-3) ist erkennbar, daß bei höherer Belegung der Katalysatoroberfläche überwiegend die Banden bei 1595, 1565, 1550, 1490, 1455 und 1395 cm^{-1} zunehmen. Diese Banden werden offensichtlich durch eine adsorbierte Spezies hervorgerufen.

Nach 25 Stunden wurde der Furanstrom abgestellt und der Katalysator bei 105 °C gehalten. Das nach weiteren 49 Stunden registrierte Adsorbatspektrum (8107-2) zeigt eine Verbreiterung der Banden unterhalb 1600 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen, die von einer Bande bei 1620 cm^{-1} resultiert. Die Bande bei 1455 cm^{-1} ist stark verbreitert und eine Schulter entstand bei 1465 cm^{-1} . Die Verbreiterung führt zu einer Überlappung mit den Banden bei 1490 und 1395 cm^{-1} , die nur noch als Schultern zu erkennen sind. Eine neue, schwache Bande ist

bei 1505 cm^{-1} aufgetreten. Die anfangs kaum sichtbare Bande bei 1795 cm^{-1} ist jetzt deutlicher zu sehen, zusätzlich eine Schulter bei 1720 cm^{-1} . Die Bande bei 1760 cm^{-1} ist wegen der starken Überlappung nur undeutlich als Schulter erkennbar. Im unteren Wellenzahlbereich entstand bei 1325 cm^{-1} eine Bande mittlerer Intensität, die die zuvor sichtbare Bande bei 1335 cm^{-1} überlagert. Die zuvor schwache Bande bei 1285 cm^{-1} ist jetzt ebenfalls mittelstark.

5.14 a

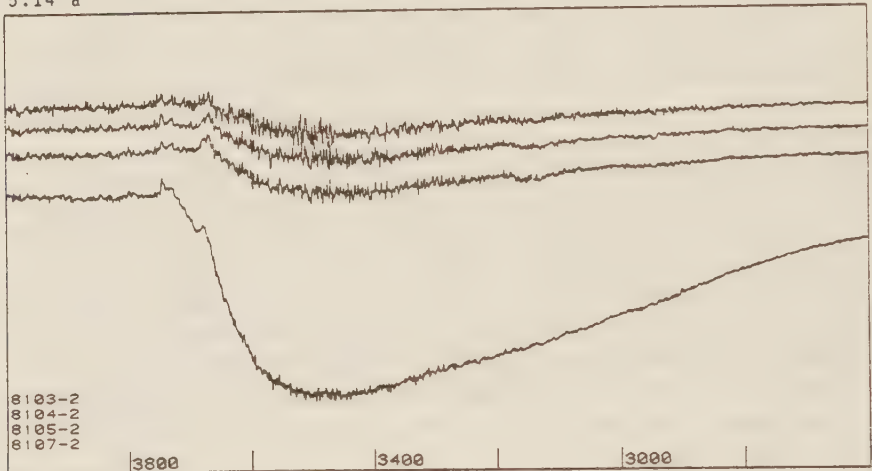
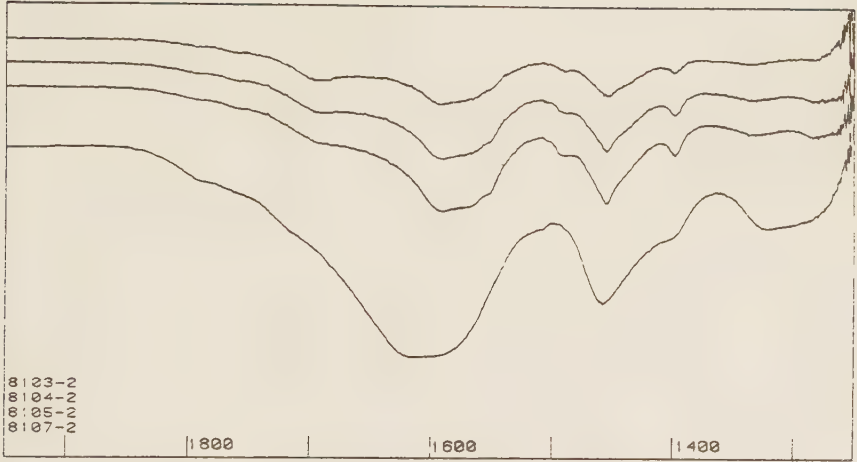


Abb. 5.14 a: Adsorbatspektrum des Furans bei $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a: $4000\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$; Zeiten und Intensitäten vergl. Tab.5.11)

5.14 b



5.14 c

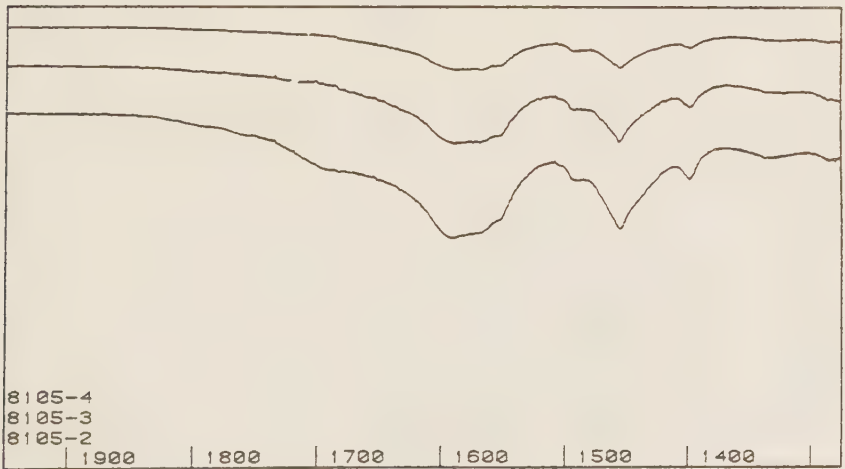


Abb. 5.14 b: Adsorbatspektrum des Furans bei 105 °C (1950 - 1250 cm^{-1} ; Zeiten und Intensitäten vergl. Tab. 5.11)
c: Komplementspektren aus der Adsorption von Furan bei 105 °C (1950-1250 cm^{-1})

Tab. 5.11: Adsorption von Furan bei 105 °C

Spektrenname	8103-2	8104-2	8105-2	8107-2
Zeit nach Adsor- batzugabe (h)	5,9	10,1	23,9	74 1)
Bandenlagen				
3780	-	-	-0,01	-0,02
3730	-0,01	-0,02	-0,03	-0,05
3670	-0,02	-0,04	-0,05	-0,07
3480	0,08	0,10	0,15	1,32
3150 - 3120	-	0,02	0,03	-
1795	0,02	0,03	0,04	0,11
1760	0,04	0,05	0,06	sh
1720	-	-	-	sh
1690	0,12	0,16	0,18	-
1620	-	-	-	1,10
1595	0,19	0,31	0,45	1,09
1565	0,17	0,29	0,44	sh
1550	-	sh	sh	-
1505	-	-	-	sh
1490	0,08	0,15	0,21	sh
1465	-	-	-	sh
1455	0,14	0,27	0,40	0,67
1395	0,09	0,15	0,21	sh
1335	0,05	0,10	0,13	-
1325	-	-	-	0,27
1285	0,04	0,11	0,14	-

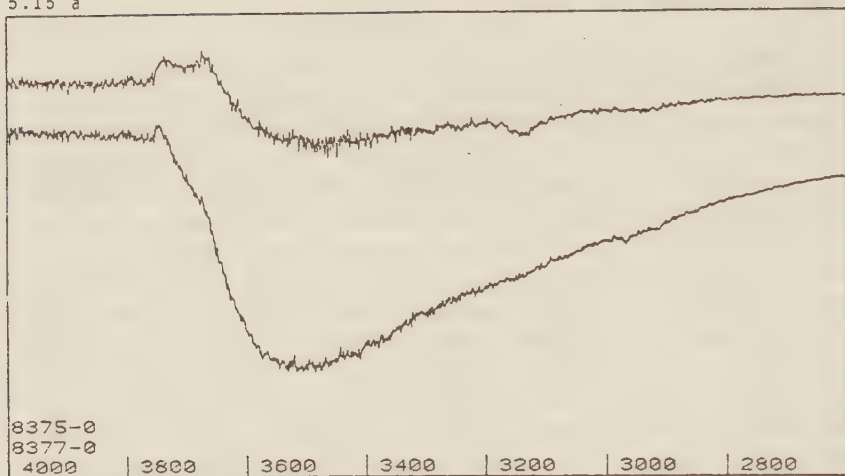
1) Nach 25 h wurde die Probe mit unbeladenem Stickstoff gespült.

Adsorptionstemperatur: 114 °C

Zunächst wurde die Probe bei 114 °C für etwa 20 h mit einem mit Furan beladenen Trägergasstrom und anschließend mit einem unbeladenen Trägergasstrom gespült. Die dabei erhaltenen Adsorbatspektren sind in Abbildung 5.15, die Bandenintensitäten in Tab. 5.12 wiedergegeben. Das Adsorbatspektrum zeigt zunächst wie bei 105 °C Banden bei 1595, 1570, 1550, 1395, 1455 und 1395 cm^{-1} , wobei hier die Banden bei 1595 und 1455 cm^{-1} die beiden intensivsten Banden sind. Weitere Banden entstehen bei 1330 und 1285 cm^{-1} sowie bei 1695 cm^{-1} (8373-1). Im Laufe weiterer Adsorbatzugabe entsteht zunächst bei 1795 cm^{-1} eine schwache Bande und die Bande bei 1695 cm^{-1} verbreitert sich an ihrer hochfrequenten Seite. Nach 18 Stunden ist die Bande bei 1695 cm^{-1} nur noch als Schulter der Bande bei 1595 cm^{-1} zu sehen, eine weitere Schulter entsteht bei 1755 cm^{-1} (8374-1, 8376-1). Im Bereich der Wasserstoffvalenzschwingungen weist das Spektrum jetzt drei negative Banden bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} sowie eine breite Bande bei 3480 cm^{-1} auf (8375-0).

Nach weiteren 24 h im Trägergasstrom zeigt sich wie bei 105 °C eine Verschmierung der Bandenkonturen im Bereich von 1700 bis 1550 cm^{-1} , was durch eine Bande bei 1620 cm^{-1} hervorgerufen wird. Die Bande bei 1695 cm^{-1} ist nicht mehr zu erkennen. Die Absorptionsfrequenz der Bande bei 1455 cm^{-1} hat sich nach 1462 cm^{-1} verschoben. Die Bande bei 1462 cm^{-1} hat noch eine Schulter bei niedriger Wellenzahl. Die Bande bei 1395 cm^{-1} ist flacher und breiter, während sich die Bande bei 1490 cm^{-1} nach 1505 cm^{-1} verschoben hat und dort als Schulter erkennbar ist. Die zuvor flache Bande bei etwa 1330 cm^{-1} ist jetzt verstärkt, ebenso die Bande bei 1285 cm^{-1} , die sich nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben hat. Die Bande bei 1795 cm^{-1} ist weiterhin sichtbar. Im oberen Wellenzahlbereich ist die Bande bei 3480 cm^{-1} verstärkt, die Banden bei 3150 bis 3120 cm^{-1} und 2940 cm^{-1} sind nicht mehr sichtbar (8378-1, 8377-0).

5.15 a



5.15 b

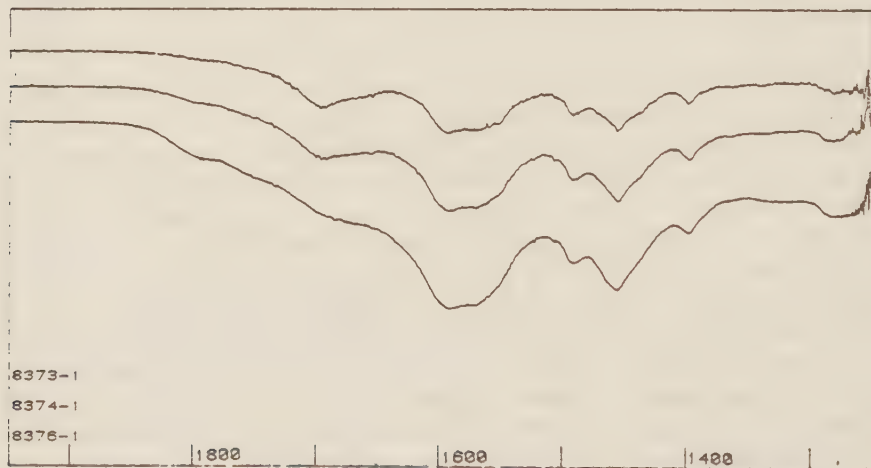
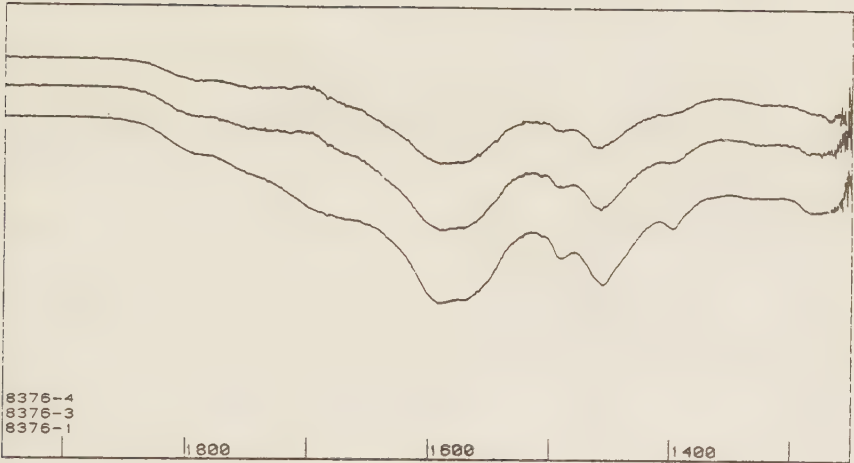


Abb. 5.15: Adsorbatspektren des Furans bei 114 °C (a: 4000 - 2600 cm⁻¹, b: Adsorption 1950-1250 cm⁻¹; Zeiten und Intensitäten vergl. Tab. 5.12)

5.15 c



5.15 d

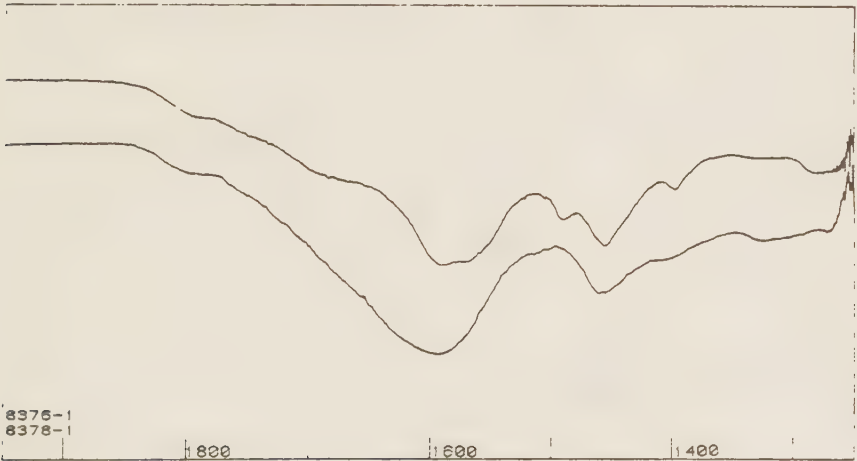


Abb.: 5.15 c und d : Adsorbatspektren des Furans bei 114 °C (c: Komplementspektren; d: Spektrum im Bereich von 1950-1250 cm⁻¹ vor und nach Abschalten der Adsorbatzugabe).

Tab. 5.12: Bandenlagen und Bandenintensitäten aus der Adsorption von Furan bei 114 °C

Teil I: Wellenzahlbereich von 4000 - 2600 cm⁻¹

Spektrenname	8375-0	8377-0
Zeit nach Adsor-		
batzugabe (h)	16,4	44,5 1)
Bandenlagen (cm ⁻¹)		
3780	-0,01	-0,01
3730	-0,06	-0,04
3670	-0,08	-sh
3480	0,18	-
3150 - 3120	0,06	-
2940	0,02	

Teil II: Bereich von 1900 bis 1275 cm⁻¹

Spektrenname	8373-1	8374-1	8376-1	8378-1
Zeit nach Adsor-				
batzugabe (h)	2,2	5,4	18,1	46 1)
Bandenlagen (cm ⁻¹)				
1795	-	sh	0,12	0,11
1755	-	-	sh	sh
1695	0,18	0,23	sh	-
1620	-	-	-	sh
1595	0,26	0,43	0,78	1,10
1570	0,25	0,42	0,76	sh
1550	0,22	0,36	sh	-
1490	0,20	0,30	0,52	-
1462	-	-	sh	0,65
1455	0,25	0,38	0,66	sh
1397	0,15	0,22	0,38	sh
1330	-	-	0,26	0,36
1285	0,12	0,16	0,31	-

1) Nach 20,4 h wurde die Probe mit unbeladenem Stickstoff gespült.

Adsorptionstemperatur: 130 °C

Die Adsorption des Furans bei dieser Temperatur wurde bei einer Konzentration von 2 mol-% durchgeführt, während die Furankonzentration in allen anderen Versuchen niedriger lag (vergl. Tabelle 5.1). Abbildung 5.16 zeigt die dabei erhaltenen Spektren. Tabelle 5.13 gibt die Bandenintensitäten wieder.

Wie bei den Versuchen bei niedrigeren Temperaturen zeigen sich Banden bei 1590, 1570, 1550, 1490, 1455 und 1395 cm^{-1} . Bei niedrigeren Wellenzahlen sind zwei weitere Banden bei 1335 und 1285 cm^{-1} , oberhalb 1600 cm^{-1} noch zwei Banden bei 1695 und 1795 cm^{-1} mit einer weiteren Bande dazwischen bei ca. 1755 cm^{-1} erschienen (Spektrum 8265-3). Im Bereich der O-H-Absorption treten negative Banden bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} auf, eine breite Bande absorbiert bei 3480 cm^{-1} . Bei 3150 bis 3120 cm^{-1} ist eine C-H-Valenzbande zu sehen, bei 2930 cm^{-1} eine weitere C-H-Bande, die jedoch sehr schwach ist im Vergleich zu der höherfrequenten Bande (Spektrum 8264-2).

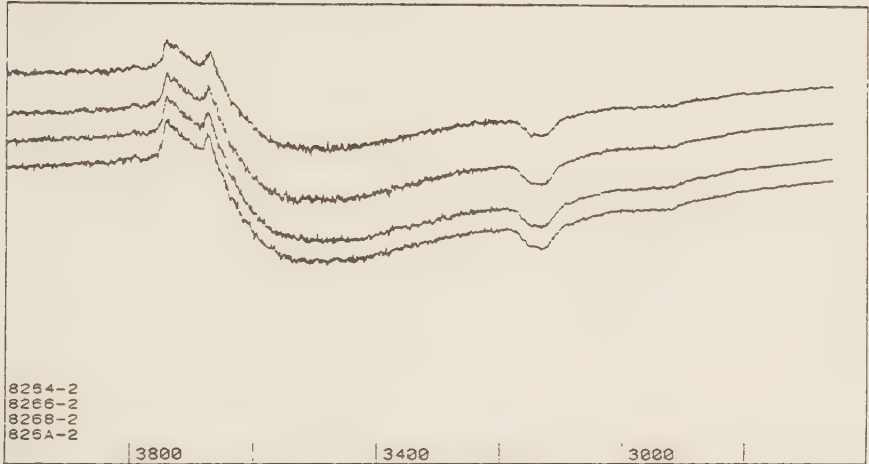
Mit zunehmender Adsorbatzugabe nimmt die Gesamtbelegung weiter zu. Im Bereich der X-H-Valenzschwingungen ändern sich die Intensitäten der negativen Banden bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} ebenso wie die Intensitäten der C-H-Bande bei 3150 bis 3120 cm^{-1} nur geringfügig. Eine Zunahme der Bande bei 2930 cm^{-1} kann festgestellt werden, doch ist die Abschätzung, in welchem Maße sich die Intensität relativ zur ursprünglichen Intensität ändert, wegen der geringen Absorption sehr ungenau. Die Bande bei 3480 cm^{-1} nimmt im Laufe der Adsorbatzugabe stark zu. Bemerkenswert ist die große Verstärkung der 3480 cm^{-1} -Bande, während die negativen Banden bei 3780 bis 3670 cm^{-1} in Ihrer Intensität kaum verändert sind (Spektren 8266-2, 8268-2, 826A-2).

Die Banden um 1570 und 1450 cm^{-1} werden mit zunehmender Bedeckung verbreitert, insbesondere die Bande bei 1590 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen. Die ursprüngliche Bande bei 1695 cm^{-1} erscheint nur noch als Schulter bei etwa 1680 cm^{-1} . Die Bande bei 1455 cm^{-1} verschiebt sich etwas nach höheren Wellenzahlen und verbreitert sich ebenso wie die Banden bei 1395 und 1490 cm^{-1} . Alle drei Banden (1490, 1455, 1395 cm^{-1}) bleiben jedoch einzeln aufgelöst. Die Banden bei 1335 und 1285 cm^{-1} nehmen gleichmäßig mit den Banden um 1570 und 1450 cm^{-1} an Intensität zu. Die Bande bei 1795 cm^{-1} nimmt besonders stark an Intensität zu. Während die Banden um 1570 cm^{-1} in 23 h um ungefähr 50 % an Intensität zunehmen, steigt die Intensität dieser Bande um etwa 150 % (Spektrum 8267-3, 8269-3).

Nach 30.7 h wurde die Probe mit unbeladenem Trägergas gespült. Nach weiteren 20 h Spülung zeigten die Spektren eine geringfügige Abnahme der Bandenintensität unterhalb 1600 cm^{-1} und eine geringfügige Zunahme der Banden bei 1795 und 1755 cm^{-1} . Die Zunahme bzw. Abnahme der Bandenintensitäten beträgt weniger als 7 % der Gesamtintensitäten und vollzieht sich überwiegend im Anfangsstadium der Adsorbatswegnahme.

Im Gegensatz zu den Versuchen bei geringfügig tieferen Temperaturen, jedoch kleineren Konzentrationen bleiben die Banden bei 1490 und 1395 cm^{-1} neben der Bande bei 1460 cm^{-1} deutlich sichtbar (Spektren 8269-3, 8268-3, 8260-3). Im Wellenzahlbereich von 4000 - 2700 cm^{-1} treten im Adsorbatspektrum keine Veränderungen auf (Spektrum 826A-2, 826C-2).

5.16 a



5.16 b

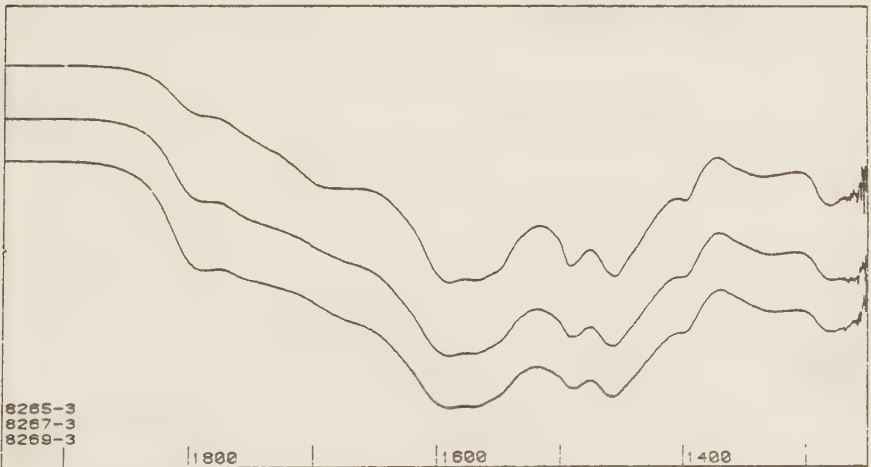


Abb. 5.16 a und b: Adsorbatspektrum des Furans bei 130 °C, $c = 2 \text{ mol-\%}$ (a: 4000-2700 cm^{-1} , b: 1950-1250 cm^{-1}) während der Adsorbatzugabe (Zeiten und Intensitäten siehe Tab. 5.13)

5.16 c

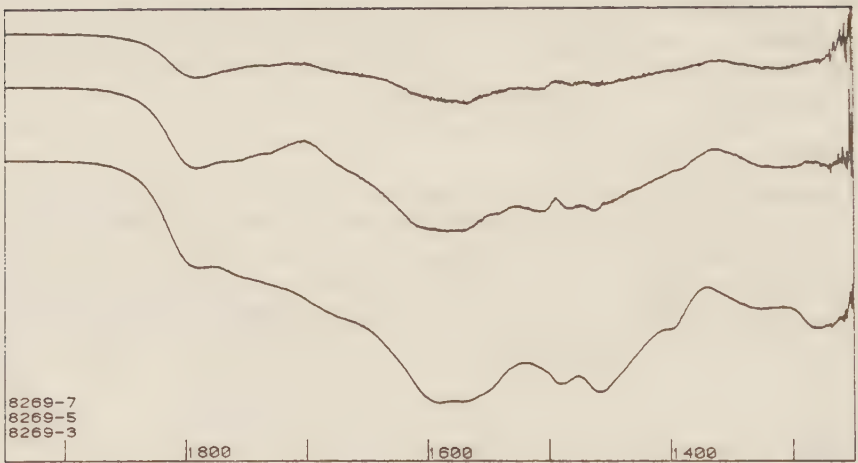


Abb. 5.16 c : Komplementspektrum der Adsorption von Furan bei
130 °C im Bereich von 1950-1250 cm⁻¹

5.16 d



5.16 e

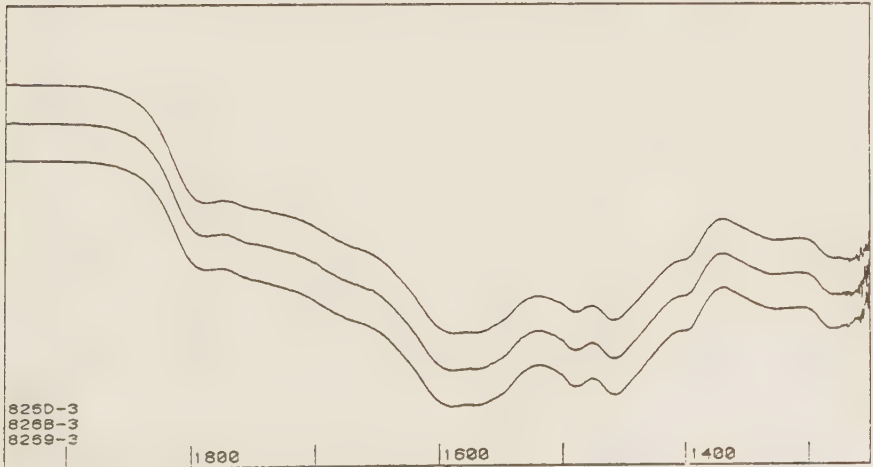


Abb. 5.16 d und e: Adsorbatspektrum des Furans bei 130 °C nach Abschalten der Adsorbatzugabe (d: 4000-2700 cm⁻¹; e: 1950-1250 cm⁻¹; Zeiten und Intensitäten siehe Tab. 5.13)

Tab. 5.13: Bandenlagen aus der Adsorption von Furan bei 130 °C

Teil I: Bereich von 4000 - 2600 cm⁻¹

Spektrenname	8264-2	8266-2	8268-2	826A-2	826C-2
Zeit nach Adsor- batzugabe (h)	2,7	11,3	24,9	32,7 1)	47,6 1)
Bandenlagen (cm ⁻¹)					
3780	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03
3730	-0,10	-0,12	-0,12	-0,13	-0,12
3670	-0,07	-0,08	-0,08	-0,08	-0,08
3480	0,26	0,33	0,42	0,42	0,42
3150 - 3120	0,08	0,10	0,11	0,11	0,11
2930	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04

Teil II: Bereich von 1950 bis 1275 cm⁻¹

Spektrenname	8265-3	8267-3	8269-3	826B-3	826D-3
Zeit nach Adsor- batzugabe (h)	4,3	12,9	27,6	34,2 1)	49,2 1)
Bandenlagen (cm ⁻¹)					
1795	0,17	0,31	0,44	0,45	0,47
1755	sh	sh	0,49	0,49	0,51
1695	0,47	-	-	-	-
1680	-	sh	sh	sh	sh
1590	1,08	1,44	1,64	1,59	1,59
1570	1,06	1,40	1,62	1,56	1,56
1550	sh	sh	sh	sh	sh
1490	0,95	1,21	1,36	1,32	1,32
1455	1,04	1,30	1,47	1,43	1,43
1395	0,53	0,71	0,83	0,82	0,81
1335	0,42	0,57	0,68	0,68	0,67
1285	0,56	0,73	0,83	0,82	0,81

1) Nach 30,7 h wurde die Probe mit unbeladenem Trägergasstrom gespült.

Adsorptionstemperatur: 203 °C

wie bei der Adsorption des Furans bei 203 °C erhaltenen Spektren zeigt Abb. 5.17. Die Bandenintensitäten gibt Tab. 5.14 wieder. Im Bereich oberhalb 2600 cm^{-1} weist das Adsorbatspektrum nach Zugabe des Furans negative Banden bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} sowie eine Hydroxylbande mit einem Maximum bei 3460 cm^{-1} auf. Eine relativ intensive C-H-Valenzschwingung tritt bei 3130 cm^{-1} auf, eine schwache C-H-Bande entsteht bei 2930 cm^{-1} (8275-0). Während die Hydroxylbanden mit zunehmender Adsorptionszeit an Intensität zunehmen, ändert sich die Intensität der C-H-Valenzbanden nur geringfügig (8278-0).

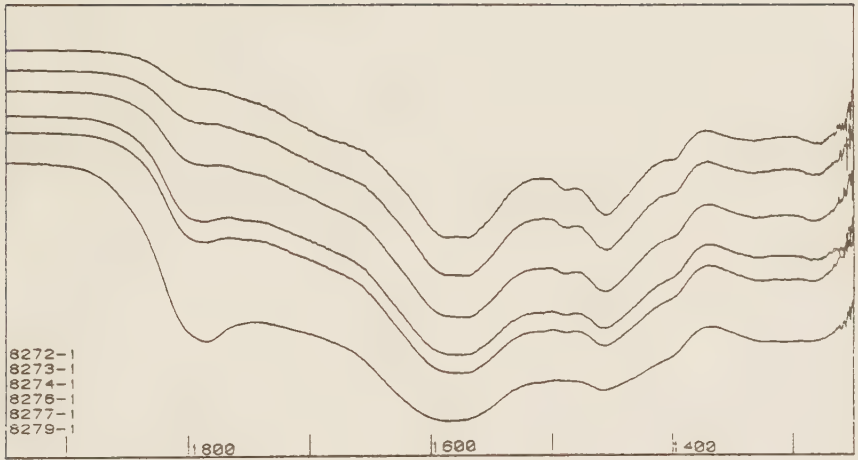
Im Wellenzahlbereich zwischen 1900 und 1275 cm^{-1} zeigt das Adsorbat zunächst die schon bei tieferen Temperaturen gefundenen Banden bei 1590, 1570, 1550 (sh), 1490, 1455 und 1395 cm^{-1} sowie bei niedrigeren Wellenzahlen bei 1335 und 1280 cm^{-1} . Bei höheren Wellenzahlen entstehen Banden bei 1685 (sh), 1750 (sh) und 1795 cm^{-1} (8273-1). Mit zunehmender Belegung verbreitert sich die Bande bei 1455 cm^{-1} und wird nach oberhalb 1460 cm^{-1} verschoben. Die beiden seitlichen Banden bei 1395 und 1490 cm^{-1} sind schließlich nur noch als Schultern zu erkennen. Bei hoher Belegung tritt eine sehr kleine Bande bei etwa 1510 cm^{-1} auf (8274-1 bis 8277-1, 8279-1). Die Banden bei 1795, 1750 und 1685 cm^{-1} nehmen relativ zu den anderen Banden besonders stark zu. Das Intensitätsverhältnis bei 1590 cm^{-1} zu 1783 cm^{-1} nimmt von 7.0 nach 2.4 ab. Die Bande bei 1795 cm^{-1} verschiebt sich nach niederen Wellenzahlen und schließlich bildet sich eine Bande bei 1785 cm^{-1} , die oberhalb 1800 cm^{-1} noch eine Schulter aufweist. Bei Betrachtung der komplementären Spektren ist eine weitere Schulter bei ca. 1850 cm^{-1} zu sehen (8279-1 bis 8279-7).

Die Komplementspektren zeigen im Bereich um 1600 cm^{-1} , daß sich die Absorptionen des Adsorbats mit zunehmender Belegung nach höherer Wellenzahl verschieben. Im Wellenzahlbereich zwischen 1500 und 1400 cm^{-1} können in den Spektren keine Banden bestimmt werden,

da hier offensichtlich Banden eines primär gebildeten Adsorptionskomplexes bei 1490, 1455 und 1395 cm^{-1} an Intensität nicht weiter zunehmen, gleichzeitig jedoch die Konzentration eines anderen Adsorbatkomplexes mit Banden bei annähernd gleicher Wellenzahl zunimmt. Während das primäre Adsorbat im Bereich zwischen 1380 und 1275 cm^{-1} zwei Banden bei 1335 und 1280 cm^{-1} aufweist, besitzt das zuletzt gebildete Adsorbat hier eine Bande bei 1310 cm^{-1} . Eine genaue Bestimmung der Bandenlagen ist jedoch wegen der starken Überlappung in diesem Bereich nicht möglich.

Nach 20,7 Stunden wurde die Katalysatorprobe mit unbeladenem Stickstoff gespült. Nach Spülung über weitere 5 Stunden wies das Katalysatorspektrum keine erkennbaren Veränderungen auf (Abbildung 5.17).

5.17 a



5.17 b

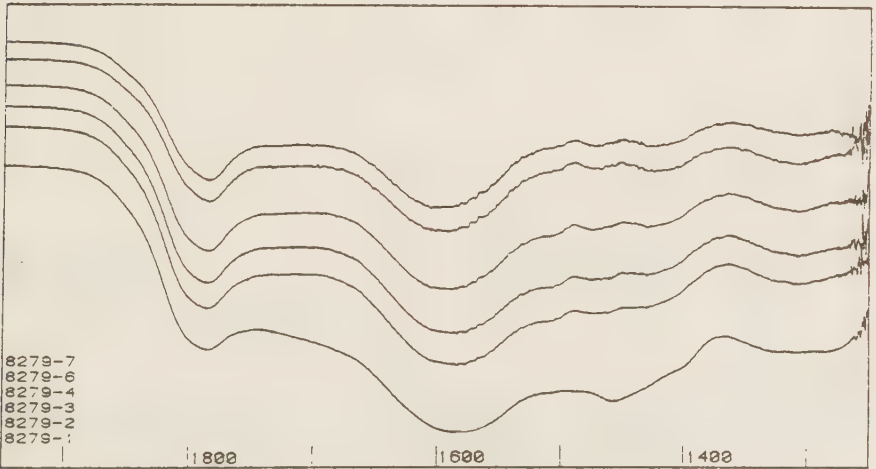
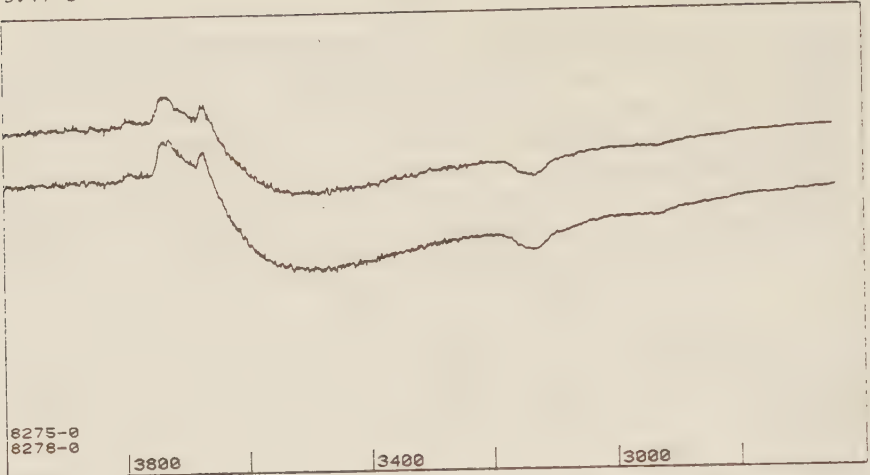


Abb. 5.17 a und b: Adsorbatspektrum des Furans bei 203 °C unter Stickstoff (a: 1950-1250 cm⁻¹, b: Komplementspektren; vergl. Tab. 5.14)

5.17 c



5.17 d

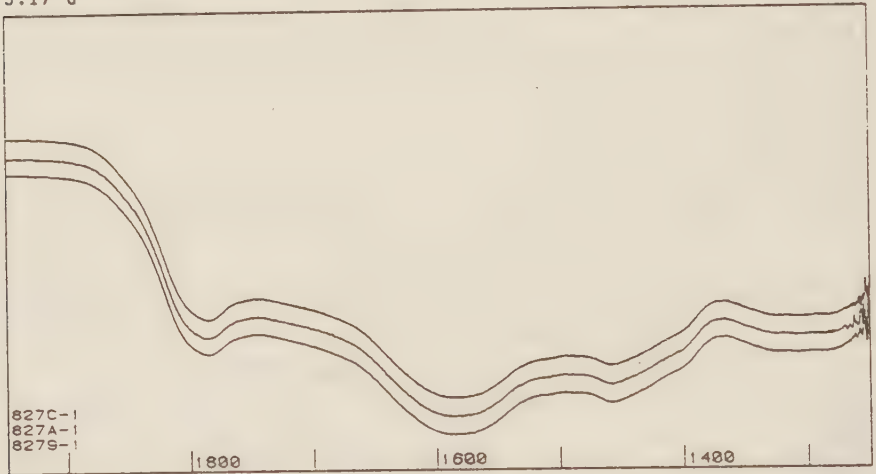


Abb. 5.17 ff: Adsorbatspektrum des Furans bei 203 °C (c: Bereich 4000-2700 cm⁻¹, d: Desorption im Stickstoffstrom, 1950-1250 cm⁻¹; vergl. Tab.5.14)

Tab. 5.14: Adsorption von Furan bei 203 °C mit Stickstoff als Trägergas

Teil I: Bandenlagen und Bandenintensitäten im Bereich von 4000 - 2700 cm^{-1}

Spektrenname Zeit nach Adsorbat- zugabe (h)	8275-0 5.5	8278-0 18,2	827B-0 23,21)
Bandenlagen (cm^{-1})			
3780	-0,02	-0,02	-0,03
3730	-0,09	-0,13	-0,13
3670	-0,06	-0,09	-0,10
3480	0,25	0,38	0,34
3130	0,07	0,10	0,10
2930	0,01	0,03	0,03

Teil II: Bandenlagen im Bereich von 1950 - 1275 cm^{-1}

Spektrenname Zeit nach Adsorbat- zugabe (h)	8273-1 1,3	8276-1 6,8	8279-1 19,7	827C-1 24,6 1)
Bandenlagen (cm^{-1})				
1795		1790	1785	1785
1750(sh)		1755	1760(sh)	1760(sh)
1685(sh)		1685(sh)	1690(sh)	1690(sh)
1590		1590	1590	1590
1570		1570	1570	1570
1550(sh)		1550(sh)	1550(sh)	1550(sh)
		1510	1510	1510
1490		1490	1490	1490
1455		1455	1455	1455
1395		1395	1395	1395
1335		1335	1335	1335
			1310	1310
1280		1280	1280	1280

Tab. 5.14: Adsorption von Furan bei 203 °C mit Stickstoff als Trägergas

Teil III: Extinktion bei ausgesuchten Wellenzahlen

Spektrennamen	Zugabezeit (h)	Wellenzahl (cm ⁻¹)				
		1795	1785	1590	1455	
8272-1	0,7	0,12	0,12	0,82	0,67	
8273-1	1,3	0,17	0,18	0,98	0,78	
8274-1	2,9	0,26	0,26	1,20	0,97	
8276-1	6,8	0,41	0,41	1,45	1,15	
8277-1	7,9	0,43	0,43	1,49	1,17	
8279-1	19,7	0,90	0,93	2,12	1,51	
827A-1	22,11)	0,91	0,94	2,12	1,50	
827C-1	24,61)	0,91	0,94	2,12	1,50	

1) Nach 20,7 Stunden wurde auf einen unbelasteten Stickstoffstrom umgestellt.

Adsorptionstemperatur: 286 °C

Das Adsorbatspektrum (Abb. 5.18) zeigt zunächst Banden bei 1310, 1455 und 1580 cm⁻¹, wobei die Bande bei 1580 cm⁻¹ Schultern bei 1510 und 1720 cm⁻¹ aufweist. Bei 1785 cm⁻¹ absorbiert eine schwache Bande mit einer Schulter bei 1820 cm⁻¹. Die Bande bei 1580 cm⁻¹ ist die stärkste Bande im Spektrum (8382-1). Mit zunehmender Adsorptionszeit nehmen zunächst die Banden bei 1310, 1455 und 1580 cm⁻¹ an Intensität zu. Die Bande bei 1580 cm⁻¹ wird im Laufe der Intensitätszunahme nach 1590 cm⁻¹ verschoben (Spektrum 8383-1 bis 838a-1). In den Komplementspektren treten anstelle der Banden bei 1580 und 1455 cm⁻¹ Banden bei 1610 cm⁻¹ mit einer Schulter bei 1550 cm⁻¹ sowie 1485 und 1420 cm⁻¹ auf (Spektren 838A-8, 6, 4). Die Bande bei 1785 cm⁻¹ nimmt mit zunehmender Zeit stärker zu, wobei noch eine Schulter bei 1850 cm⁻¹ entsteht. Die Schulter bei 1820 cm⁻¹ wird mit zunehmender Adsorbatzugabe intensiver, während die Schultern bei 1510 und 1720 cm⁻¹ durch benachbarte Banden (1580 - 1590 und 1785 cm⁻¹) verdeckt werden. Im Bereich der O-H-Valenzschwingungen treten Emissionsbanden bei 3780, 3730 und 3670 cm⁻¹

sowie eine Absorptionsbande um 3480 cm^{-1} auf. C-H-Banden erscheinen bei 3130 , 3080 und 2930 cm^{-1} . Mit zunehmender Adsorptionsdauer nehmen alle Banden an Intensität zu, insbesondere die Bande bei 3480 cm^{-1} und die C-H-Banden (Spektrum 8385-0, 7-0, 9-0).

Nachdem nach 24.5 h auf einen unbeladenen Stickstoffstrom umgeschaltet wurde, bleiben die X-H-Banden mit Ausnahme der Bande bei 3480 cm^{-1} konstant, die an Intensität verliert (Spektren 8388-0, 0-0). Die Banden bei 1590 und 1455 cm^{-1} nehmen zunächst ab, (Spektrum 838C-1) um mit zunehmender Zeit wieder zuzunehmen (Spektrum 838E-1). Die Banden bei 1785 cm^{-1} mit der Schulter bei 1850 cm^{-1} nehmen an Intensität zu, während die Schulter bei 1820 cm^{-1} sich nicht erkennbar verändert.

5.18 a

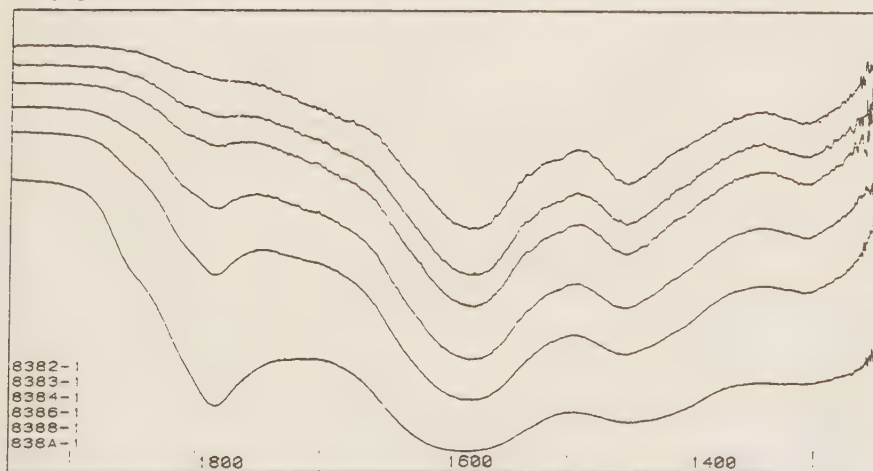
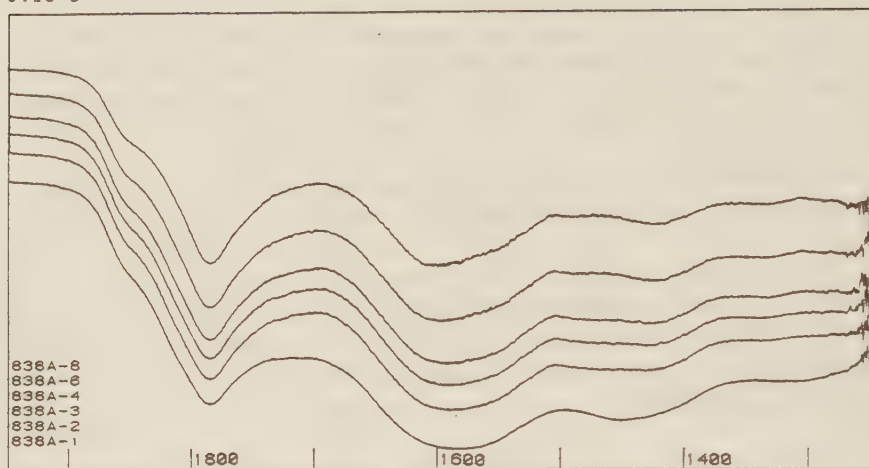


Abb. 5.18 a: Adsorbatspektrum aus der Adsorption von Furan bei $286\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter N_2 ($c=0.4\text{ mol-\%}$) im Bereich von 1950 - 1250 cm^{-1} (Zeiten und Intensitäten siehe Tab. 5.15)

5.18 b



5.18 c

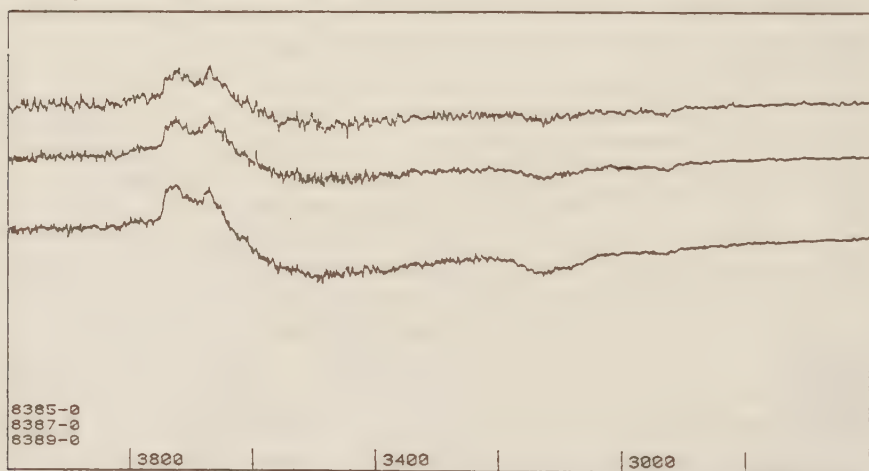
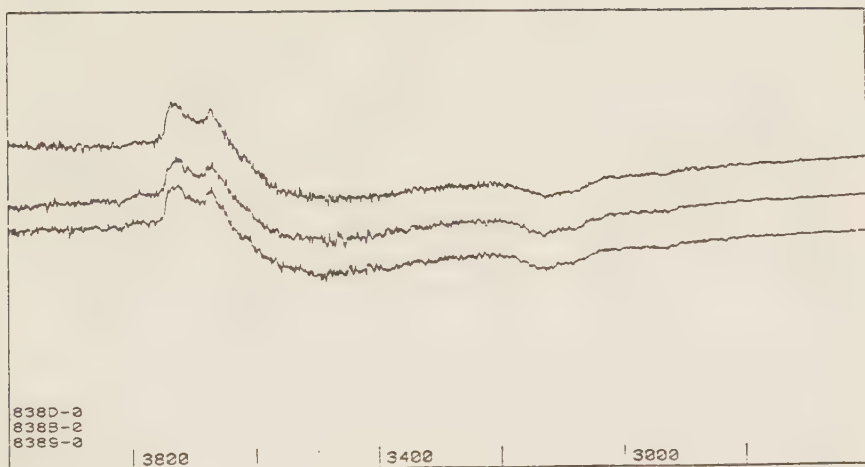


Abb. 5.18 b und c: Spektren aus der Adsorption von Furan bei 286 °C unter N₂ (c=0.4 mol-%; b: Komplementspektren 1950-1250 cm⁻¹, c: Adsorbatspektren 4000-2600 cm⁻¹; Zeiten und Intensitäten siehe Tab. 5.15)

5.18 d



5.18 e

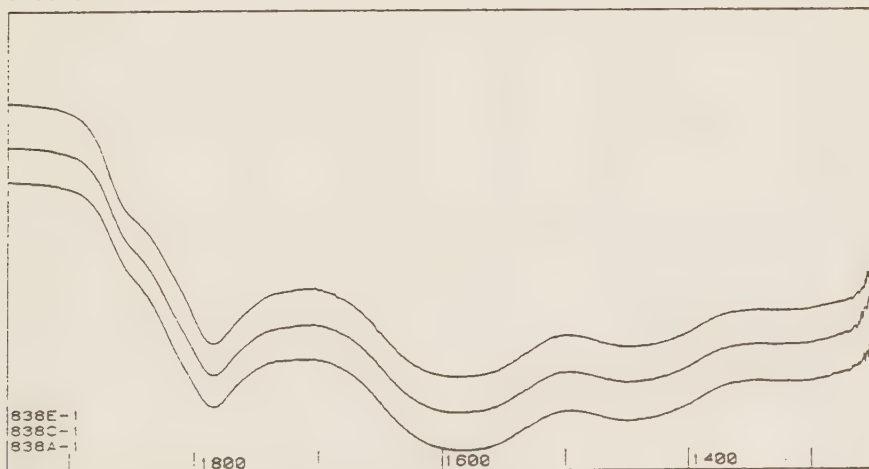


Abb. 5.18 d und e: Spektren aus der Desorption von adsorbiertem Furan unter N₂ bei 286 °C (d: 4000-2600 cm⁻¹; e: 1950-1250 cm⁻¹; Zeiten und Intensitäten siehe Tab.5.15)

Tab. 5.15: Adsorption und Desorption von Furan bei 286 °C:
Bandenlagen und Intensitäten

Teil I : Bereich von 4000 bis 2600 cm⁻¹

Spektrenname	8385-0	8387-0	8389-0	8388-0	8380-0
Zeit nach Adsor- batzugabe (h)	1,0	2,7	19,9	25,9 1)	44,3 1)
Bandenlagen (cm ⁻¹)					
3780	-0,02	-0,03	-0,02	-0,03	-0,02
3730	-0,09	-0,11	-0,14	-0,14	-0,13
3670	-0,09	-0,11	-0,12	-0,13	-0,12
3480	0,07	0,08	0,18	0,15	0,15
3130	0,03	0,04	0,07	0,07	0,07
3080	0,01	0,02	0,06	0,06	0,06
2930	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02

Teil II: Bereich von 1900 bis 1275 cm⁻¹, Adsorption

Spektrenname	8382-1	8383-1	8384-1	8386-1	8388-1
Zeit nach Adsor- batzugabe (h)	0,2	0,4	0,6	1,7	4,1
Bandenlagen (cm ⁻¹)					
1850	-	-	-	sh	sh
1820	sh	sh	sh	sh	sh
1785	0,10	0,16	0,20	0,35	0,57
1720	sh	sh	sh	sh	sh
1580 - 1590	0,73	0,92	1,04	1,39	1,73
1510	sh	sh	sh	sh	sh
1455	0,48	0,60	0,67	0,90	1,15
1310	0,24	0,31	0,35	0,49	0,70

Teil II b: Bereich von 1900 bis 1275 cm⁻¹, Desorption

Spektrenname	838A-1	838C-1	838E-1
Zeit nach Asor- batzugabe (h)	22,6	29,4 1)	45,9 1)
Bandenlagen (cm ⁻¹)			
1850	sh	sh	sh
1820	sh	sh	sh
1785	1,47	1,54	1,67
1720	-	-	-
1580 - 1590	2,62	2,56	2,66
1510	-	-	-
1455	1,75	1,71	1,78
1310	1,19	1,19	1,23

1) Nach 24,5 h wurde die Probe mit unbeladenem Stickstoff gespült.

Beobachtete Komponenten:

Die im Wellenzahlbereich von 1950 - 1275 cm^{-1} beobachteten Banden können aufgrund der Intensitätsverhältnisse in folgende Gruppen und Einzelbanden eingeteilt werden. Die Banden einer Gruppe werden dabei jeweils von einer Komponente hervorgerufen.

- Eine Komponente mit Banden bei 1590, 1570, 1550 (sh), 1490, 1455 und 1395 cm^{-1} tritt bis zu einer Temperatur von 203 °C auf. In den Komplementspektren bei 105 und 114 °C sind diese Banden besonders vertreten.
- In den Komplementspektren bei 203 und 286 °C tritt in diesem Wellenzahlbereich besonders eine Komponente mit Banden bei 1620, 1550, 1505 - 1510, 1485 und 1420 cm^{-1} auf.
- Bei 100 und 114 °C nimmt nach dem Ende der Furanzugabe die Extinktion bei 1620 cm^{-1} besonders stark zu, ebenso eine Hydroxylbande bei 3480 cm^{-1} . Die zuvor gebildete Bande bei 1455 cm^{-1} (aus dem Spektrum der erstgenannten Komponente) wird gleichzeitig verbreitert. Bei 1505 cm^{-1} tritt nur bei 105 °C eine Schulter auf.
- Ein Bandenpaar bei 1795 und 1760 - 1750 cm^{-1} . Diese Banden sind besonders oberhalb 130 °C sichtbar, letztere jedoch in der Regel nur als Schulter oberhalb 200 °C werden diese Banden zunehmend überlagert. Bei 114 °C sind beide Banden sehr schwach und nehmen, wie bei höherer Temperatur, mit zunehmender Adsorbatzugabe zu. Bei 105 °C entstehen hier nur in der Anfangsphase der Adsorbatzugabe zwei sehr schwache Banden, die mit weiterer Adsorbatzugabe nicht weiter verstärkt werden.
- Bei höherer Temperatur (oberhalb 200 °C) tritt bei höheren Belegungen des Kontakts bei 1785 cm^{-1} eine schwache Bande sowie bei 1850 - 1855 cm^{-1} eine Schulter auf. Es tritt jedoch eine sehr

starke Überlappung mit der von der vorher genannten Komponente hervorgerufenen Bande bei 1795 cm^{-1} auf.

- Eine Schulter bei 1820 cm^{-1} tritt bei höheren Temperaturen gemeinsam mit den beiden zuvor genannten Komponenten auf.
- Einzelbanden treten bei 1720 cm^{-1} (als Schulter) sowie 1695 cm^{-1} auf. Diese können wegen starker Überlagerung keiner Gruppe zugeordnet werden.

Neben diesen Banden absorbieren C-H-Valenzbanden bei 3130 , 3080 und 2930 cm^{-1} . Die Intensität der O-H-Banden des Katalysators bei 3780 , 3730 und 3670 nimmt bei der Adsorption jeweils ab.

5.5.2 Oxidation von Furan

Die Oxidation des Furans wurde bei 200 - 203, 278 und 346 - 351 °C untersucht. In den Versuchen wurde jeweils zunächst die Adsorbatbildung in Anwesenheit des Furans in der Gasphase sowie die Oxidation des Furanadsorbats bei Abwesenheit von Furan in der Gasphase beobachtet.

Oxidationstemperatur: 200 - 203 °C

Die Konzentration des Furans in diesem Versuch betrug 0,6 mol-%. Die während einer Unterbrechung der Furanzugabe nach einer Stunde registrierten Spektren geben Hinweise auf die Zusammensetzung des Adsorbats bei Beginn der Adsorbatzugabe und lassen Aussagen über die Stabilität der zu Beginn der Adsorbatzugabe gebildeten Komplexe zu. Die während der Oxidation des Furans in Anwesenheit von gasförmigem Furan und Sauerstoff erhaltenen Spektren sind in Abb. 5.19 dargestellt. Bandenlagen sowie die Bandenintensitäten wichtiger Banden gibt Tab. 5.16 wieder. In einem weiteren Versuch wurde die Abreaktion und Desorption des Furanadsorbats bei Abwesenheit von Furan in der Gasphase untersucht (Abb. 5.20, 5.21, Tab. 5.17).

In der Anfangsphase der Oxidation zeigt das Adsorbatspektrum Banden bei 1690, 1625, 1580, 1455, 1375 und 1335 cm^{-1} . Während zu Beginn der Adsorbatzugabe die Bande bei 1690 cm^{-1} annähernd die Intensität der stärksten Bande bei 1580 cm^{-1} besitzt (Spektrum 8323-1), nimmt ihre Intensität im Gegensatz zu den übrigen Banden mit der Zeit kaum noch zu. Am stärksten wachsen die Banden bei 1580 und 1455 cm^{-1} an. Die Intensitätszunahme der übrigen Banden ist wegen deren Breite schlecht abzuschätzen, doch scheint vor allem eine Bande unterhalb 1320 cm^{-1} gemeinsam mit den beiden Banden bei 1580 und 1455 cm^{-1} anzuwachsen, da sich die Bande bei 1335 cm^{-1} nach 1320 cm^{-1} verschiebt und an Intensität zunimmt (Spektrum 8324-1).

Während der Unterbrechung der Adsorbatzugabe nach einer Stunde blieben die Spektren unverändert (Spektrum 8325-1, 6-1, 7-1 in Abb. 5.19 c). Im Bereich der X-H-Valenzschwingungen waren nur die negativen Banden bei 3780 (sehr schwach), 3730 und 3670 cm^{-1} sowie die Bande bei 3480 cm^{-1} schwach zu sehen. C-H-Valenzen waren nicht zu erkennen (Spektrum 832A-U). Nachdem die Adsorbatzugabe wieder aufgenommen wurde (nach 4 Stunden Unterbrechung) nehmen die Banden bei 1580 und 1455 cm^{-1} weiter an Intensität zu. Die Bande bei 1320 cm^{-1} verschiebt sich unter Verstärkung weiter nach niedrigeren Wellenzahlen, ebenso die Bande bei 1370 cm^{-1} , die nach 1365 cm^{-1} verschoben wird. An der Bande bei 1455 cm^{-1} entsteht eine Schulter bei 1410 cm^{-1} , eine kleine Bande bildet sich neu bei 1510 cm^{-1} . Die Banden oberhalb 1600 cm^{-1} sind nur noch als Schultern zu erkennen. Bei 1765 cm^{-1} entsteht zunächst eine weitere Schulter, die schließlich in eine Bande bei 1785 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1820 cm^{-1} übergeht. Im Bereich der X-H-Schwingungen sind die Banden bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} (negativ) sowie bei 3480 cm^{-1} verstärkt. Schwache Banden treten bei 3130 und 2930 cm^{-1} auf, die auf C-H-Valenzschwingungen zurückzuführen sind.

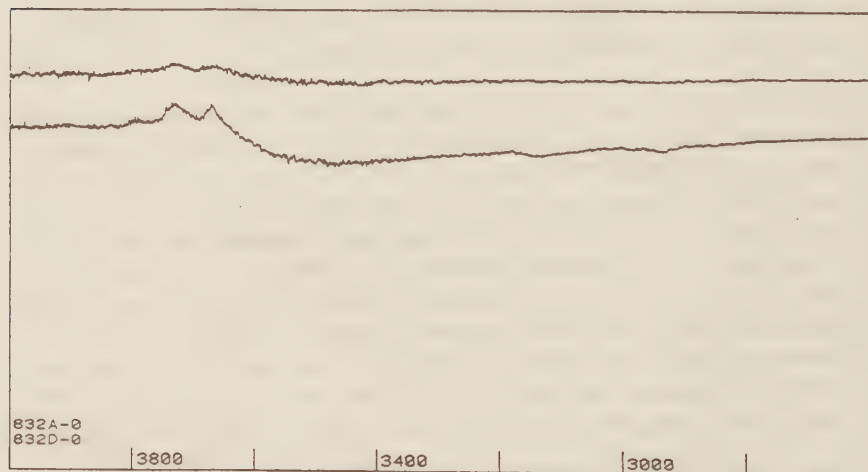
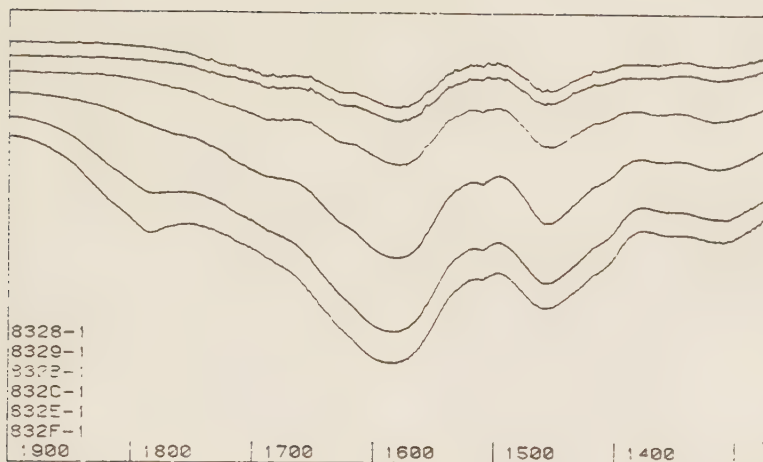


Abb. 5.19 a: Adsorbatspektrum des Furans unter einem Stickstoff-Sauerstoffgemisch bei 203 $^{\circ}\text{C}$ von 4000 - 2600 cm^{-1}



5.19 c

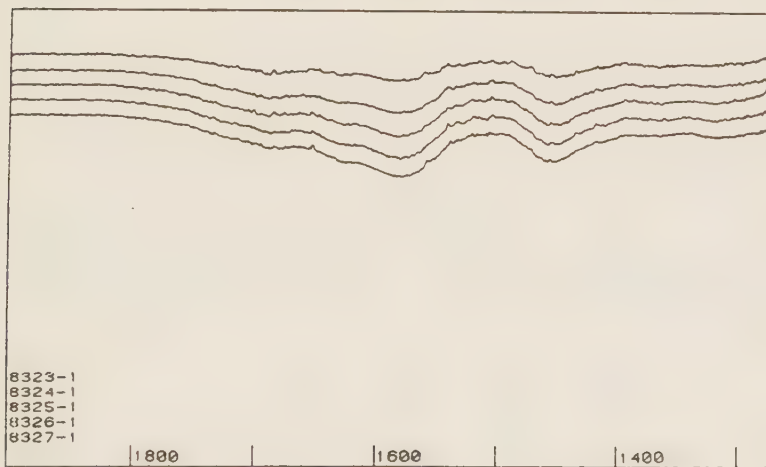


Abb. 5.19 b und c: Adsorbatspektrum des Furans unter einem Stickstoff-Sauerstoffgemisch bei 203 °C (b: Bereich von 1900-1275 cm^{-1} bei hoher Belegung, c: bei niedriger Belegung; Zeiten und Intensitäten siehe Tab. 5.16)

Tab. 5.16: Bandenlagen aus der Oxidation von Furan bei 203 °C

Teil I: Bereich von 4000 bis 2600 cm⁻¹

Spektrennamen 832A-0 832D-0
Zeit nach Adsor-
batzugabe (h)

Bandenlagen (cm ⁻¹)		
3780	-0,01	-0,02
3730	-0,03	-0,07
3670	-0,02	-0,06
3480	0,02	0,11
3130	-	0,02
2930	-	0,02

Teil II: Bandenlagen einiger Spektren im Bereich von
1900 bis 1275 cm⁻¹

Spektrennamen 8323-1 8327-1 832C-1 832F-1
Zeit nach Adsor-
batzugabe (h) 0,3 1,1 1) 7,0 1) 14,5 1)

Bandenlagen (cm ⁻¹)				
1820	-	-	-	sh
1785	-	-	sh	0,31
1690	0,08	0,14	0,34	sh
1625	0,09	0,18	sh	sh
1580	0,10	0,23	0,72	1,27
1510	-	-	w	w
1455	0,09	0,17	0,53	0,84
1410	-	-	sh	sh
1370 - 1365	0,04	0,05	0,22	0,31
1335 - 1310	0,03	0,05	0,25	0,34

Tab. 5.16: Bandenlagen aus der Oxidation von Furan bei 203 °C

Teil III: Intensitäten wichtiger Banden

Spektrenname	Zeit (h)	Bandenlagen und Intensitäten			
		1785	1690 2)	1580	1455
8323-1	0,3	-	0,08	0,10	0,08
8324-1	0,5	-	0,12	0,16	0,13
8325-1	0,7	-	0,12	0,19	0,15
8326-1	0,9	-	0,13	0,21	0,16
8327-1	1,1	-	0,14	0,23	0,17
8328-1	1,8 1)	-	0,14	0,24	0,18
8329-1	3,0 1)	-	0,13	0,24	0,17
832B-1	5,2 1)	sh	0,19	0,35	0,27
832C-1	6,6 1)	sh	0,34	0,72	0,53
832E-1	10,3 1)	0,26	0,51	1,12	0,77
832F-1	14,1 1)	0,31	0,57	1,27	0,84

1) Von 1 bis 5 h war die Adsorbatzugabe unterbrochen.

2) Bande ist stark von Bande bei 1580 cm⁻¹ überlagert.

Um die Veränderungen des adsorbierten Furans durch Sauerstoff zu verfolgen, wurde in einem gesondertem Versuch zunächst Furan für eine halbe Stunde in einem Sauerstoff-Stickstoff-Trägergasstrom und anschließend der unbeladene Trägergasstrom über den Katalysator geleitet. Die erhaltenen Bandenlagen und Bandenintensitäten sind in Tab. 5.17 wiedergegeben. Das Adsorbat wies die intensivste Bande um 1590 cm^{-1} auf, die durch eine Bande bei 1625 cm^{-1} teilweise überlagert wurde. Bei 1570 cm^{-1} ist eine Schulter zu erkennen. Die Bande bei 1460 cm^{-1} besitzt bei 1400 und 1490 cm^{-1} zwei Schultern, eine schwache Bande bei 1505 cm^{-1} ist ebenfalls sichtbar. Unterhalb 1400 cm^{-1} absorbiert eine breite Bande bei 1325 cm^{-1} mit Schultern bei 1360 und 1285 cm^{-1} . Oberhalb 1600 cm^{-1} besitzt die Bande bei 1590 cm^{-1} neben der Schulter bei 1625 cm^{-1} eine zweite Schulter bei 1700 cm^{-1} . Bei 1785 bis 1790 cm^{-1} ist eine breite Bande, deren Absorptionsmaximum durch benachbarte Banden nach tieferen Wellenzahlen verschoben wird ($8292-1$).

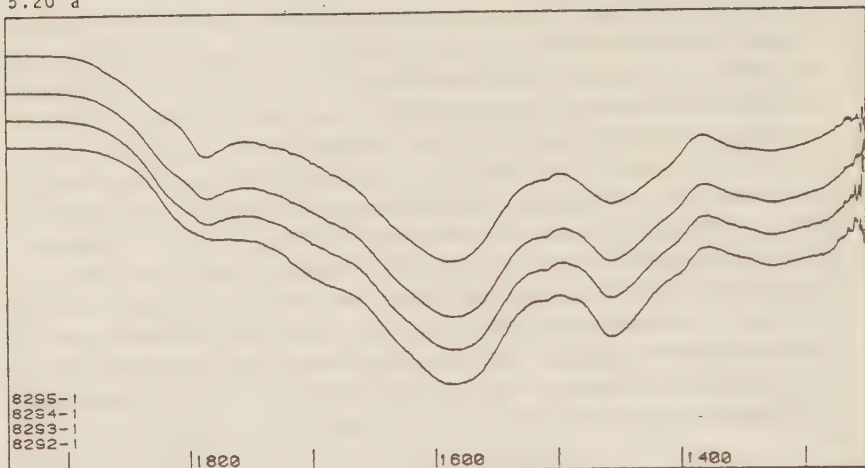
Das Überleiten des unbeladenen Trägergasstroms bewirkt einen Rückgang der meisten Banden. Die Schultern an der Bande bei 1460 cm^{-1} gehen zurück (1400 cm^{-1}) oder verschwinden vollständig (1490 cm^{-1}) während die Bande bei 1505 cm^{-1} erhalten bleibt. Die Schulter bei 1700 cm^{-1} an der Bande bei 1590 cm^{-1} geht ebenfalls zurück, die Bande bei 1590 cm^{-1} wird geringfügig nach höheren Wellenzahlen verschoben. Während die breite Bande bei 1785 cm^{-1} an Intensität abnimmt, entsteht an gleicher Stelle eine schmale Bande. Bei 1850 cm^{-1} entsteht eine Schulter. Von der ursprünglichen breiten Bande bei 1785 cm^{-1} resultiert noch eine Schulter bei 1820 cm^{-1} ($8293-1$, $4-1$, $5-1$).

Weitere Informationen über die entstehenden und abreagierenden Komponenten bieten die Differenzen zwischen den einzelnen registrierten Spektren. Dazu wird jeweils von einem Spektrum das nächste erhaltene Spektrum abgezogen. In diesen Spektren (Abbildung 5.20) erscheinen spektrale Anteile abreagierender Komponenten als Absorptionsbanden, die Banden entstehender Komponenten mit negativer Absorption (Emissionsbanden).

Zu Beginn der Oxidation gehen Banden bei 1395, 1455, 1490, 1570, 1590 und 1690 bis 1705 cm^{-1} zurück, während die Absorption bei 1785 und 1820 cm^{-1} zunimmt. Mit zunehmender Oxidationszeit wird die Bande bei 1590 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verbreitert. Die Bande bei 1455 cm^{-1} verschiebt sich nach 1460 cm^{-1} , die Bande bei 1490 cm^{-1} nach 1510 cm^{-1} . Im Bereich zwischen 1760 und 1840 cm^{-1} nimmt die Absorption um 1800 cm^{-1} ab, während sie bei 1840 bis 1870 cm^{-1} noch zunimmt. Eine genaue Bestimmung der Bandenlagen in diesem Bereich ist wegen der gleichzeitigen Bildung und Rückbildung verschiedener Banden nicht möglich. Nach der Oxidation zeigt der Bereich der X-H-Valenzschwingungen die durch die Verschiebung der Katalysatorhydroxylbanden entstehenden Banden bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} (Emissionsbanden) sowie bei 3480 cm^{-1} (Absorptionsbande) und schwache C-H-Banden bei 3130 und 2930 cm^{-1} .

Die Oxidation des nach der Adsorption in Abwesenheit von Sauerstoff erhaltenen Adsorbats zeigt qualitativ die gleichen Ergebnisse. Die Effekte sind ausgeprägter, was auf die längere Oxidationszeit und die höhere Anfangsbelegung zurückzuführen ist. Die Bande bei 1590 cm^{-1} verschiebt sich um ca. 10 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen. Die Bande bei 1505 cm^{-1} verschwindet vollständig. Im Bereich der X-H-Schwingungen gehen vor allem die Banden bei 3480 cm^{-1} und 3130 cm^{-1} zurück, doch bleiben alle bei Adsorption gefundenen Banden erhalten (Abbildung 5.21).

5.20 a



5.20 b

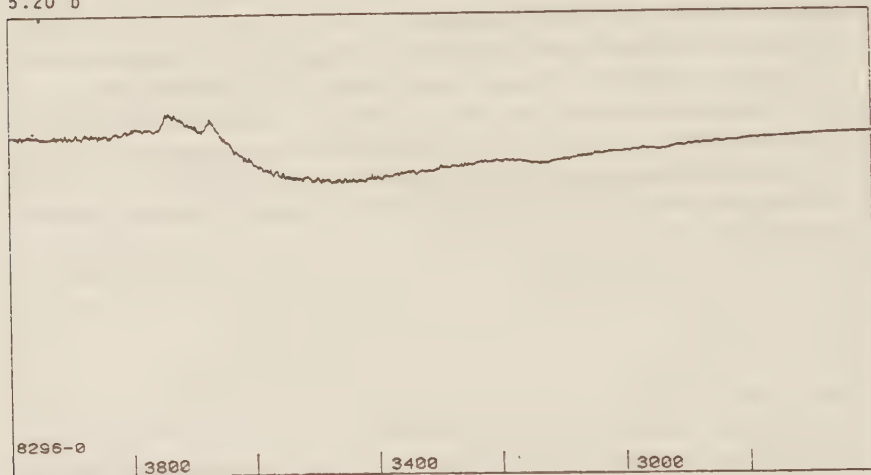
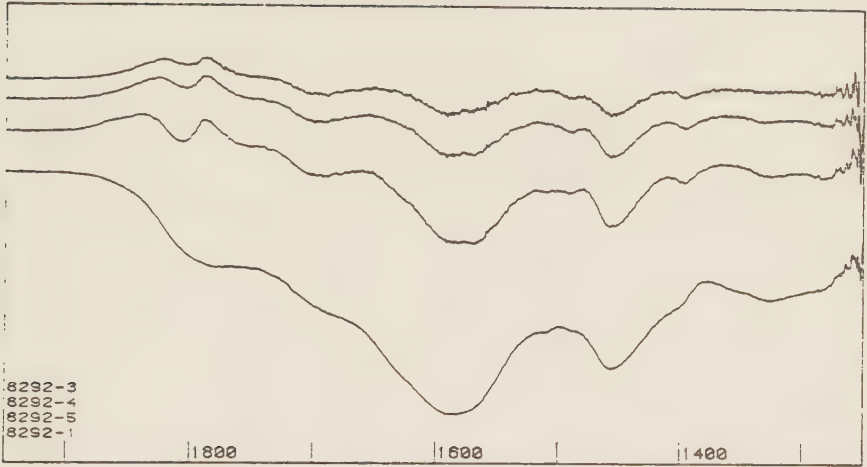


Abb. 5.20 a und b: Oxidation von adsorbiertem Furan bei 200 °C: Adsorbatspektren von 1950-1250 cm^{-1} (a) und 4000-2600 cm^{-1} (b; Zeiten und Intensitäten siehe Tab. 5.17)

5.20 c



5.20 d

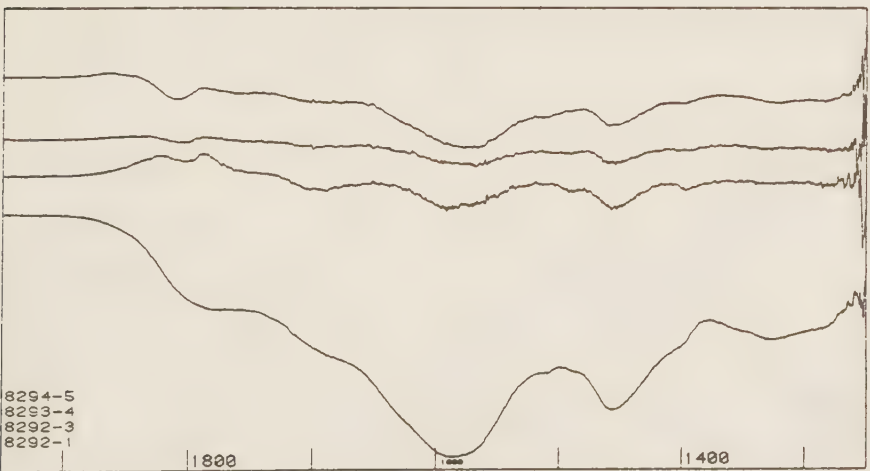
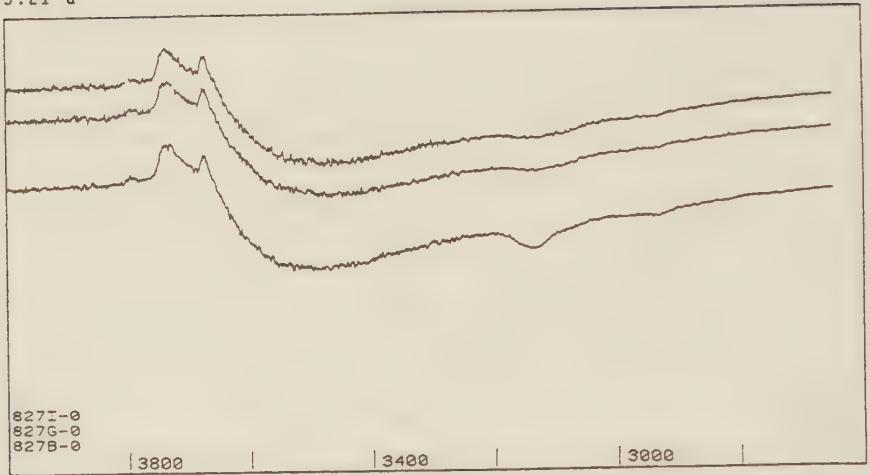


Abb. 5.20 c und d: Oxidation von Furan bei 200 °C: Adsorbatspektrum bei maximaler Belegung und Spektren der Intensitätsabnahme (c) sowie mit spektraler Differenz zwischen aufeinanderfolgenden Spektren (d)

5.21 a



5.21 b

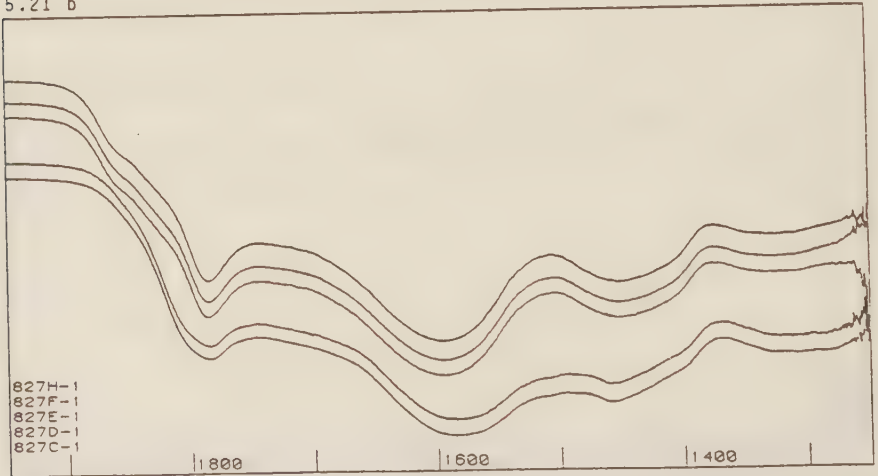


Abb. 5.21: Adsorbatspektren aus der Oxidation von Furan nach Adsorption unter Stickstoff (vergl. Abschnitt 5.5.1)
(a: 4000-2700 cm^{-1} ; b: 1950 - 1250 cm^{-1})

Tab. 5.17: Oxidation von Furan mit Stickstoff und Sauerstoff bei 200 °C

Teil I: Bereich von 1900 bis 1275 cm⁻¹

Spektrenname	8292-1	8293-1	8294-1	8295-1
Zeit nach Adsorbatzugabe (h)	0,5	1,4 1)	3,0 1)	23 1)
Bandenlagen (cm ⁻¹)				
1850	-	-	-	sh
1825	-	sh	sn	sh
1785	0,33	0,39	0,39	0,36
1700	sh	sh	sh	sh
1625	sh	sh	sh	sh
1590	1,33	1,24	1,17	0,96
1570	sh	-	-	-
1505	w	w	w	w
1490	sh	sh	-	-
1460	0,90	0,81	0,74	0,59
1400	sh	sh	sh	sh
1360	sh	sn	sh	sh
1325	0,50	0,48	0,45	0,38
1285	sh	sh	sh	-

Teil II: Bereich von 4000 bis 2600 cm⁻¹

Spektrenname	8296-0
Zeit nach Adsorbatzugabe (h)	26,5 1)
Bandenlagen (cm ⁻¹)	
3780	-0,02
3730	-0,06
3670	-0,05
3480	0,15
3125	0,03
2930	0,01

1) Nach 0,5 h wurde die Probe mit unbeladenem Stickstoff-Sauerstoffgemisch gespült

Reaktionstemperatur: 278 °C

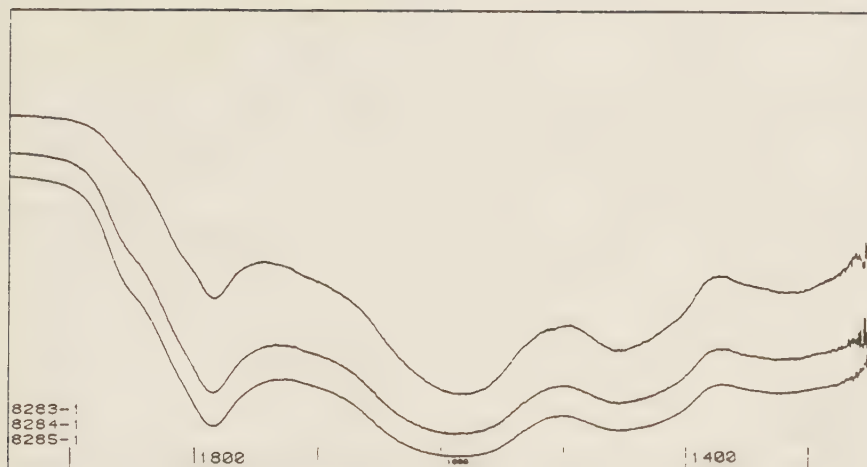
Die Oxidation des Furans wurde zunächst durch Beobachtung der Adsorbatbildung in Anwesenheit von Furan und Sauerstoff in der Gas-

phase untersucht (Abb. 5.22, Tab. 5.18). Die Gasphasenkonzentration des Furans betrug dabei 0.8 mol-%. Anschließend wurde (nach 5.2 h) die Abreaktion des Furanadsorbats im unbeladenen Sauerstoff-Stickstoff-Strom verfolgt (Abb. 5.23, Tab. 5.18).

Die Entwicklung der Adsorbatspektren in Anwesenheit von gasförmigem Sauerstoff und Furan verläuft qualitativ gleich wie die Entwicklung des Adsorbatspektrums des Furans unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas. Es bilden sich sehr schnell intensive Banden bei 1585 und 1460 cm^{-1} . Die Bande bei 1585 cm^{-1} besitzt eine Schulter bei 1720 cm^{-1} . Bei 1405 cm^{-1} hat die Bande bei 1460 cm^{-1} eine Schulter. Eine weitere Bande ist bei 1310 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1335 cm^{-1} . Die Bande bei 1785 cm^{-1} besitzt bei 1815 und 1855 cm^{-1} zwei Schultern (Spektrum 8283-1). Mit zunehmender Adsorptionszeit nimmt die Belegung weiter zu (Spektren 8284-1, 8285-1). Die Bande bei 1310 cm^{-1} verschiebt sich dabei nach 1325 cm^{-1} , doch sind die Banden in diesem Bereich nicht aufgelöst. Im Vergleich zur Intensitätszunahme der übrigen Banden ist die Verstärkung der Bande bei 1785 cm^{-1} besonders groß. Im Bereich der Hydroxylvalenzschwingungen treten bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} Emissionsbanden sowie eine breite Absorptionsbande bei 3470 cm^{-1} auf. Sehr schwache C-H-Valenzbanden absorbieren bei 2930 und 3130 cm^{-1} , letztere mit einer Schulter bei 3080 cm^{-1} (8287-0).

Nach Umstellung auf Spülung mit unbeladenem Stickstoff-Sauerstoffgemisch nehmen im X-H-Absorptionsbereich vor allem die Banden bei 3130 und 2930 cm^{-1} ab. Die Intensität der Bande bei 3080 cm^{-1} , die zuvor als Schulter an der 3130 cm^{-1} -Bande sichtbar war, bleibt konstant, während die 3130 cm^{-1} Bande vollständig zurückgeht (828A-0). Unterhalb 1700 cm^{-1} nehmen alle Banden gleichförmig ab. Die Bande, die die Schulter bei 1815 cm^{-1} hervorrief, geht anscheinend vollständig zurück. Banden bei 1855 und 1785 cm^{-1} werden zunächst sichtbar. Ihre Intensität geht relativ zu den anderen Banden in geringem Maße zurück, wobei wegen der Bandenüberlagerung eine genaue Abschätzung darüber für die Banden bei 1785 und 1855 cm^{-1} nicht möglich ist (8288-1, 8289-1, 8288-1).

5.22 a



5.22 b

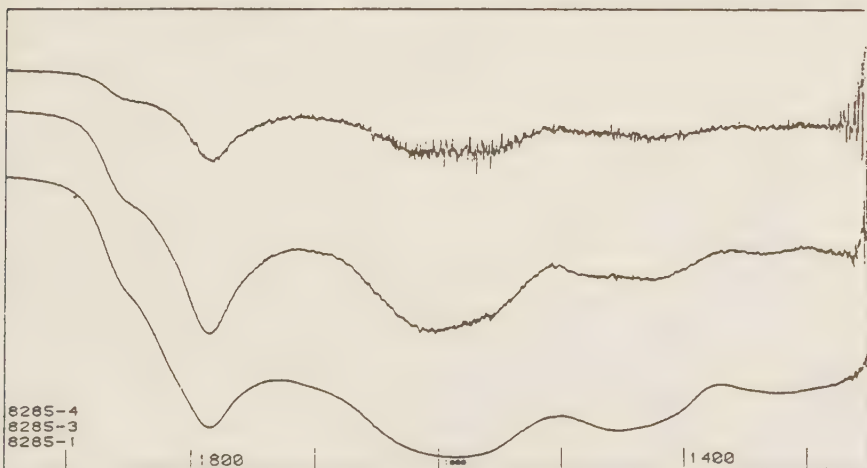
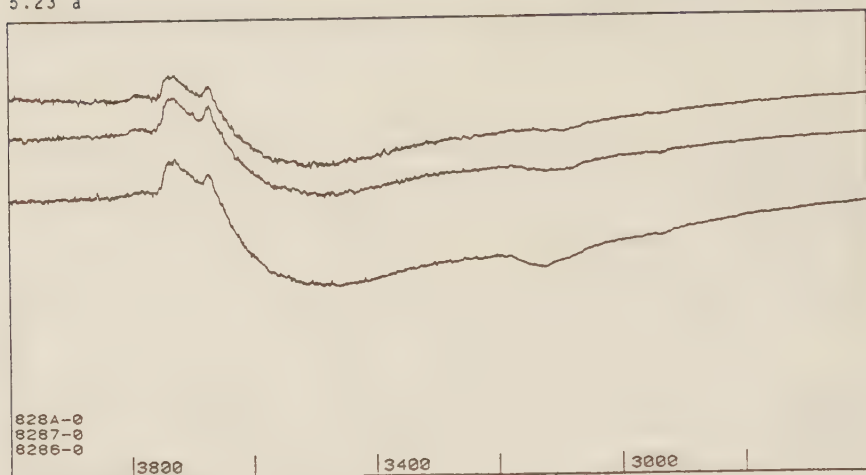


Abb. 5.22: Spektren aus der Adsorption von Furan bei 278 °C in Anwesenheit von gasförmigem Sauerstoff ($c=0.8$ mol-% Furan) im Bereich von 1950-1250 cm^{-1} (a: Adsorbatspektrum, b: Komplementspektrum)

5.23 a



5.23 b

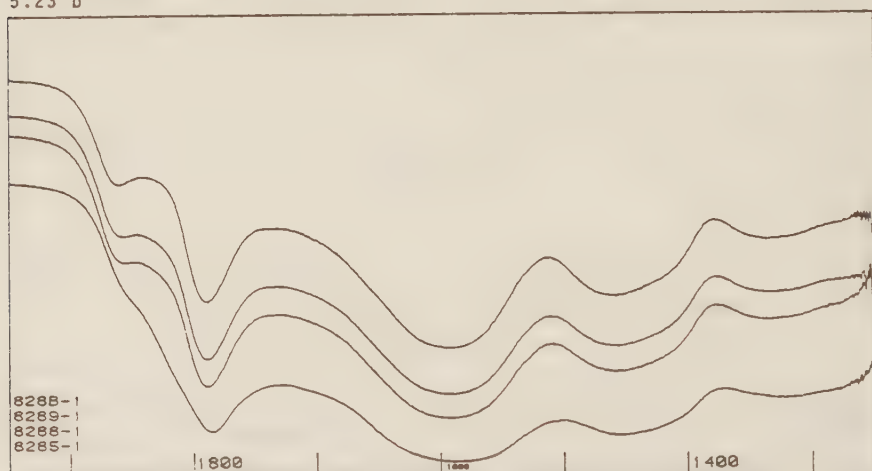


Abb. 5.23: Spektren aus der Oxidation von adsorbiertem Furan
bei 278 °C (a: 4000-2600 cm⁻¹; b: 1950-1250 cm⁻¹)

Tab. 5.18: Oxidation von Furan bei 278 °C

Teil I: Bereich von 4000 bis 2600 cm⁻¹

Spektrenname	8286-0	8287-0	828A-0
Zeit nach Adsorbatzugabe (h)	4,9	17,1 1)	45,0 1)
Bandenlagen (cm ⁻¹)			
3780	-0,02	-0,02	-0,02
3730	-0,12	-0,11	-0,08
3670	-0,08	-0,08	-0,05
3470	0,38	0,22	0,22
3130	0,11	0,04	-
3080	sh	sh	0,04
2930	0,02	0,01	-

Teil II: Bereich von 1900 bis 1275 cm⁻¹

Spektrenname	8283-1	8284-1	8285-1	8288-1	8289-1	828B-1
Zeit nach Adsorbatzugabe (h)	0,7	2,2	3,1	19,4 1)	23,8 1)	46,3 1)
Bandenlagen (cm ⁻¹)						
1855	sh	sh	sh	0,50	0,47	0,36
1815	sh	sh	sh	-	-	-
1785	0,85	1,62	1,90	1,49	1,38	1,03
1720	sh	-	-	-	-	-
1585	2,10	2,86	3,11	2,13	2,01	1,56
1460	1,35	1,82	2,00	1,34	1,27	1,02
1405	sh	sh	sh	sh	sh	sh
1335	sh	sh	sh	0,85	0,80	0,64
1325	-	1,18	1,34	-	-	-
1310	0,81	-	-	-	-	-

1) Nach 5,2 h wurde die Probe mit unbeladenem Trägergas gespült.

Reaktionstemperatur: 350 °C

Die Oxidation des Furans wurde bei etwa 350 °C mit einer Furankonzentration von 0.4 und 0.8 mol-% durchgeführt. Die eingestellten Temperaturen betrugen 351 bzw. 346 °C. Die Weiterreaktion des bei einer Temperatur von 346 °C und einer Gasphasenkonzentration des Furan von 0.8 mol-% gebildeten Adsorbats im unbeladenen Stickstoff-Sauerstoff-Strom wurde ebenfalls untersucht.

Bei niedriger Furankonzentration (0.4 mol-%) entstanden zunächst sehr schnell starke Banden bei 1580 und 1455 cm^{-1} , sowie mittelstarke Banden bei 1310 und 1785 cm^{-1} (Abb. 5.24, Tab. 5.19). Die Bande bei 1310 cm^{-1} besitzt eine Schulter bei 1350 cm^{-1} . Die Bande bei 1455 cm^{-1} hat eine Schulter bei 1400 cm^{-1} . Weitere Schultern sind bei 1815 und 1850 cm^{-1} (Spektrum 8352-1). Mit zunehmender Adsorptionszeit entsteht aus der Schulter bei 1850 cm^{-1} eine Bande. Die Banden bei 1850 und 1785 cm^{-1} nehmen stärker an Intensität zu als die Banden bei 1580, 1455 und 1310 cm^{-1} (Spektren 8353-1, 8362-1, 8363-1, 8366-1).

Bei der Oxidation von Furan bei einer Konzentration von 0.8 mol-% treten die bei niedriger Konzentration beobachteten Banden ebenfalls auf (Abb. 5.25, Tab. 5.20). Zusätzlich tritt an der 1850 cm^{-1} -Bande eine Schulter bei höheren Wellenzahlen auf (Spektrum 8302-1). Mit zunehmender Adsorptionszeit nimmt die Belegung des Katalysators zu. Die Banden bei 1580 und 1455 cm^{-1} , die sich sehr schnell bilden, nehmen an Intensität zu. Ihre Intensitätszunahme ist jedoch geringer als die Intensitätszunahme bei 1785 cm^{-1} . Das Intensitätsverhältnis zwischen 1580 und 1785 cm^{-1} nimmt mit zunehmender Belegung ab. Ebenso vermindert sich das Intensitätsverhältnis zwischen 1785 und 1850 cm^{-1} , wobei sich die Bande bei 1850 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschiebt. Das Intensitätsverhältnis zwischen 1580 und 1455 cm^{-1} ändert sich nur geringfügig (Tab. 5.20, Teil III). Bei hoher Belegung treten schwache Banden bei 1930, 1417, 1325, 1300 und 1280 cm^{-1} auf (8308-1).

Im Absorptionsbereich der X-H-Schwingungen treten bei beiden Konzentrationen Banden bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} in Emission sowie bei 3480 cm^{-1} in Absorption auf. C-H-Valenzen absorbieren bei 3120, 3080 und 2930 cm^{-1} . Bei hoher Konzentration (Abb. 5.26, Spektrum 830A-0) ist die Bande bei 3120 cm^{-1} gegenüber niedrigerer Konzentration (Abb. 5.24, Spektrum 8365-0) verstärkt und schmaler. Zusätzlich tritt hier eine Bande bei 2970 cm^{-1} auf.

Nachdem bei der Konzentration von 0,8 mol-% auf einen unbelasteten Trägergasstrom umgeschaltet wurde, geht im Bereich der X-H-Schwingungen die Bande bei 3480 cm^{-1} zurück und die Banden bei 3120, 2970 und 2930 cm^{-1} sind nicht mehr sichtbar (Abb. 5.26, Spektrum 830H-0). Im Wellenzahlbereich zwischen 1950 und 1275 cm^{-1} werden die Banden bei 1930, 1417, 1310 und 1300 cm^{-1} vollständig zurückgebildet. Die starken Banden bei 1580 und 1455 cm^{-1} verlieren gleichförmig an Intensität. Die Banden bei 1785 und 1850 cm^{-1} werden bei der Rückbildung nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die bei 1863 cm^{-1} verbleibende Bande entspricht in ihrer Lage der zu Beginn des Versuchs beobachteten Schulter an der Bande bei 1850 cm^{-1} (Abb. 5.26, Spektrum 830G-1).

Beobachtete Komponenten:

Die während der Oxidation von Furan bei 200 - 203 und 278 °C bei Anwesenheit von Furan in der Gasphase erhaltenen Adsorbatspektren enthalten die gleichen Komponenten wie die bei Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoff unterhalb 286 °C bestimmten Adsorbatspektren. Bei der Oxidation des Furanadsorbats bei 278 °C werden bei 1785 und 1850 bis 1855 cm^{-1} Banden sichtbar, die bei Anwesenheit von Furan in der Gasphase und bei tieferen Temperaturen von benachbarten Banden stark verdeckt waren. Bei ca. 350 °C treten beide Banden auch bei Anwesenheit von Furan in der Gasphase deutlich hervor. Bei 346 °C und einer Furangasphasenkonzentration von 0,8 mol-% treten zusätzlich Banden bei 1930, 1863, 1417, 1325, 1300 und 1280 cm^{-1} auf, die in den übrigen Experimenten mit Furan nicht auftraten.

5.24 a



5.24 b

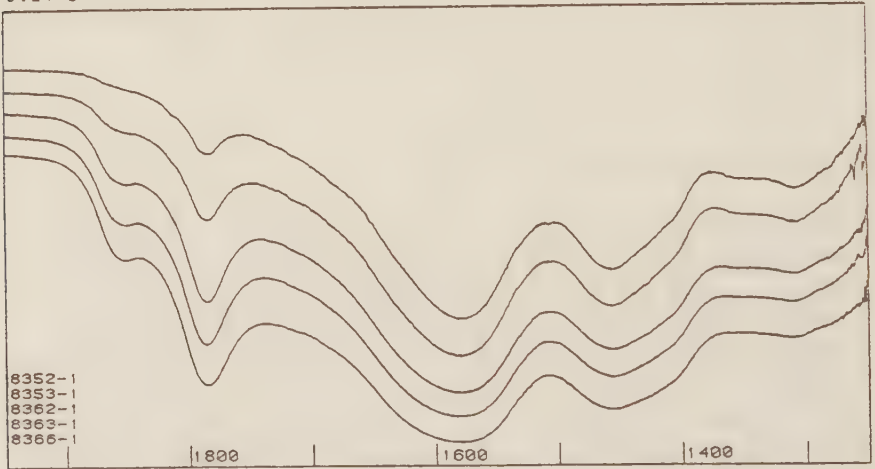
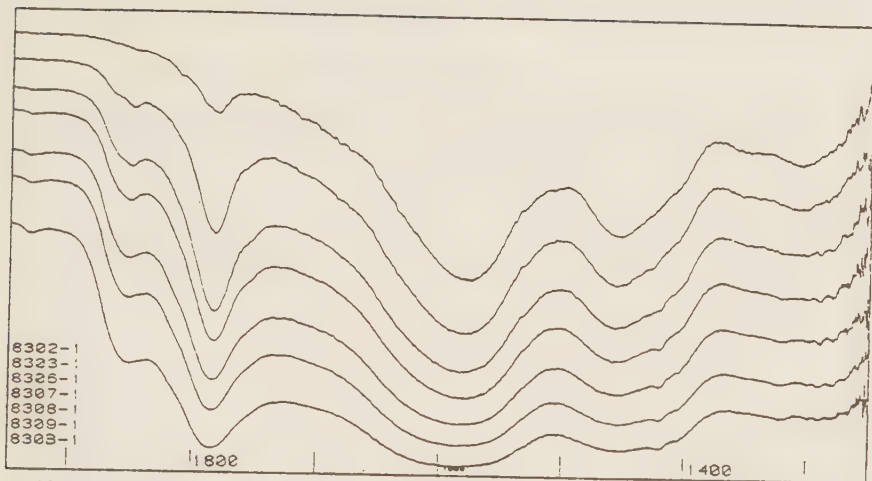


Abb. 5.24: Adsorbatspektren aus der Oxidation von Furan
($c=0.4$ mol-%) bei 351 °C (a: 4000-2600 cm^{-1} ;
b: 1950 - 1250 cm^{-1})

5.25 a



5.25 b

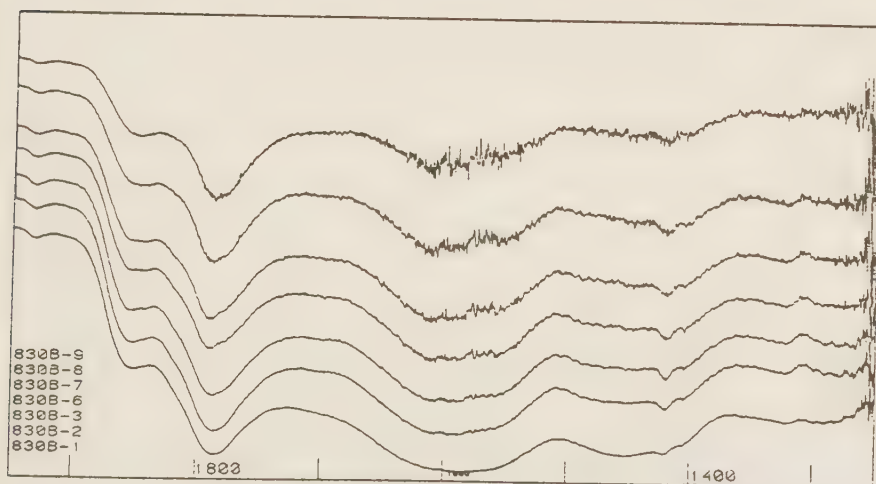
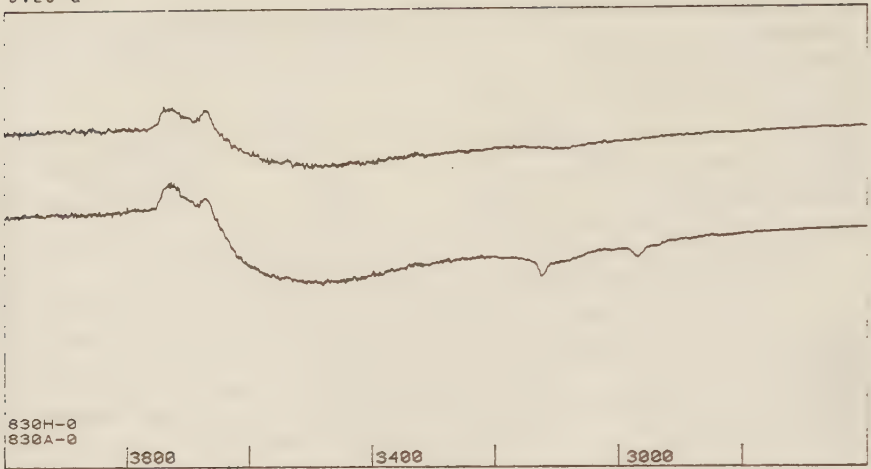


Abb. 5.25: Adsorbatspektren aus der Oxidation von Furan ($c=0.8$ mol-%) bei 346 °C (a) und deren Komplementspektren (b)

5.26 a



5.26 b

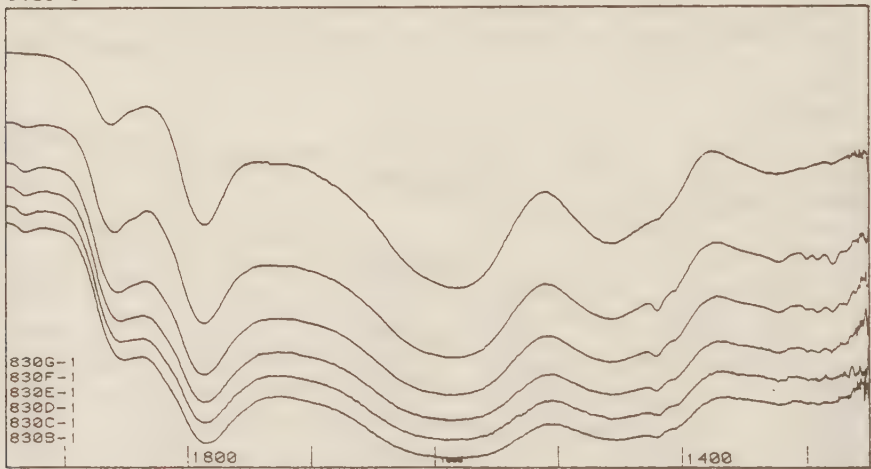


Abb. 5.2b: Adsorbatspektren aus der Oxidation von adsorbier-
tem Furan bei 346 °C (a: 4000-2600 cm⁻¹; b:
1950-1250 cm⁻¹)

Tab. 5.19: Oxidation von Furan bei 351 °C (0,4 mol-%)

Teil I: Bereich von 4000 - 2600 cm⁻¹

Spektrenname 8365-0

Zeit nach Adsor-

batzugabe (h) 20,2

Bandenlagen (cm⁻¹)

3780 -0,02

3730 -0,08

3670 -0,05

3480 0,27

3120 0,04

3080 0,03

2930 0,03

Teil II: Bereich von 1950 bis 1275 cm⁻¹

Spektrenname 8352-1 8353-1 8362-1 8363-1 8366-1

Zeit nach Adsor-

batzugabe (h) 0,2 0,6 1,7 4,2 22,1

Bandenlagen (cm⁻¹)

1850 sh sh 0,25 0,33 0,41

1815 sh sh - - -

1785 0,29 0,49 0,87 1,08 1,34

1680 1,35 1,62 2,01 2,21 2,58

1455 0,92 1,06 1,33 1,47 1,72

1400 sh sh sh sh sh

1350 sh sh sh sh sh

1310 0,46 0,52 0,71 0,77 0,91

Tab. 5.20: Banden aus der Oxidation von Furan bei
346 °C (CFuran = 0,8 mol-%)

Teil I: Bereich von 4000 bis 2600 cm⁻¹

Spektrenname	830A-0	830H-0
Zeit nach Adsor-		
batzugabe (h)	3,9	22,6 ¹⁾

Bandenlagen (cm⁻¹)

3780	-0,02	-0,01
3730	-0,11	-0,07
3670	-0,06	-0,07
3480	0,32	0,11
3120	0,12	-
3080	sh	0,02
2970	0,06	-
2930	sh	-

Teil II: Bandenlagen im Bereich von 1950 bis 1275 cm⁻¹

Spektrenname	8303-1	8306-1	830B-1	830G-1
Zeit nach Adsor-				
batzugabe (h)	0,3	0,5	4,8	20,8 ¹⁾

Bandenlage (cm⁻¹)

	1930vw	1930vw	
1865sh	1865sh		1863m
1850w	1852m	1855m	
1815sh	1815sh	1820sh	
1783m	1785s	1785vs	1788s
	1765sh	1760sh	
1580vs	1580vs	1580vs	1580vs
1525sh			
1455vs	1455vs	1455vs	1455vs
1425sh	1420sh	1417w	1420sh
	1400sh	1400w	
1350m	1350m	1350	1350
		1325w	1325m
1310m	1310m	1310w	
		1300w	
1275sh	1280sh	1280w	1280w

Tab. 5.20: Banden aus der Oxidation von Furan bei 346 °C
C_{Furan} = 0,8 mol-%

Teil III: Intensitäten ausgesuchter Banden

Spektrenname	Zeit (h)	Bandenlagen			
		1865-	1785	1580	1455
		1855			
Intensitäten					
8303-1	0,3	0,15	0,70	1,58	1,03
8305-1	0,4	0,22	0,97	1,78	1,14
8306-1	0,5	0,26	1,14	1,96	1,24
8307-1	0,9	0,32	1,27	2,22	1,44
8308-1	1,4	0,44	1,51	2,53	1,61
8309-1	2,2	0,54	1,75	2,83	1,81
830B-1	4,8	0,80	2,28	3,20	2,15
830C-1 1)	5,1	0,78	2,08	2,89	1,97
830D-1 1)	5,3	0,75	1,93	2,64	1,74
830E-1 1)	6,2	0,67	1,66	2,20	1,43
830F-1 1)	9,4	0,48	1,20	1,72	1,15
830G-1 1)	20,8	0,24	0,70	1,18	0,82

1) Nach 5,0 h wurde ein unbelasteter Trägergasstrom über die Probe geleitet.

6. DISKUSSION

In der Diskussion werden zunächst (Abschnitt 6.1) die Strukturen adsorbierter Komplexe der verschiedenen Adsorbate aus den bei deren Adsorption erhaltenen Spektren abgeleitet werden. Dieser Teil der Diskussion beschränkt sich weitgehend auf den Temperaturbereich zwischen 100 und 150 °C, da oberhalb von 150 °C die adsorbierten Komplexe bereits langsam reagieren. Die Komplexe unter Reaktionsbedingungen werden im anschließenden Temperaturbereich nur ausgehend von Furan, und teilweise von Croto-lacton untersucht werden, da diese unmittelbare Vorstufen des MSA darstellen. Bei Einsatz der anderen Vorläufer des MSA ist in diesem Temperaturbereich (oberhalb 200 °C) eine zu große Anzahl adsorbierter Komplexe zu erwarten, deren Spektrenüberlagerung eine Bestimmung einzelner Komponenten weitestgehend verhindert.

In Abschnitt 6.2 wird versucht, aus den postulierten adsorbierten Komplexen einen Reaktionsmechanismus für die Oxidation des Furans zu MSA aufzustellen. Dabei soll diese Reaktion mit der Oxidation des Croto-lactons zu MSA verglichen werden.

In Abschnitt 6.3 wird der Einfluß von Betriebsbedingungen auf das Adsorbat bei der Adsorption und Oxidation des Furans besprochen. Hier sollen der Einfluß der Gasphasenkonzentration des Furans, des gasförmigen Sauerstoffs und der Temperatur untersucht werden.

In Abschnitt 6.4 werden die halbquantitativen Untersuchungen zur Bestimmung der Anzahl der an der Oxidation von Croto-lacton beteiligten Oberflächenplätze sowie die Bestimmung der Adsorptionswärme des MSA besprochen.

6.1 Adsorptionsstrukturen von Buten, Butadien, MSA, Croto-lacton und Furan

In diesem Abschnitt werden aus den erhaltenen Adsorbatspektren Strukturen der Adsorptionskomplexe hergeleitet. Nach den Eigenschaften des Katalysators (Abschn. 6.1.1) werden die bei der Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und Buten und Butadien (Abschn. 6.1.2), MSA (Abschn. 6.1.3), Croto-lacton (Abschn. 6.1.4) und Furan (Abschn. 6.1.5) erhaltenen Spektren bezüglich der gebildeten Adsorptionsstrukturen untersucht, wobei diese Diskussion zunächst - mit Ausnahme von Furan und MSA - auf den Temperaturbereich unterhalb 150 °C beschränkt wird. In Abschnitt 6.1.6 werden die bei der Oxidation von Buten, Furan und Croto-lacton bei höheren Temperaturen erhaltenen Spektren gemeinsam diskutiert. In Abschnitt 6.1.7 wird die Weiterreaktion von Furanadsorbaten in Abwesenheit von Furan in der Gasphase diskutiert.

6.1.1 Oberflächeneigenschaften des Katalysators

In allen in Kapitel 5 beschriebenen Adsorbatspektren treten Emissionsbanden bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} sowie eine Absorptionsbande um 3480 cm^{-1} auf. Die Bandenlagen der Emissionsbanden entsprechen Banden des Katalysators vor der Adsorption. Die aufgrund der Spektrensubtraktion auftretenden Emissionsbanden werden durch eine Verminderung der Bandenintensitäten der Katalysatorbanden hervorgerufen.

Während die hochfrequenten Banden durch unverbrückte Hydroxylgruppen auf der Katalysatoroberfläche hervorgerufen werden, absorbieren bei 3480 cm^{-1} verbrückte Hydroxylgruppen (56, 16). Die Katalysatorhydroxylgruppen treten jeweils mit dem Adsorbat in Wechselwirkung und werden nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Daneben absorbiert um 3480 cm^{-1} auch adsorbiertes Wasser (57), das möglicherweise bei der Reaktion zwischen Adsorbat und Katalysator entsteht.

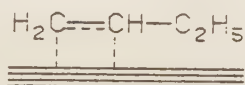
6.1.2 Adsorptionskomplexe des Butens und Butadiens

Die Bandenintensitäten des adsorbierten Butens sind alle in der gleichen Größenordnung (Abschn. 5.2.1). Die Banden zwischen 3000 und 2850 cm^{-1} können gesättigten C-H-Bindungen zugeordnet werden. Ungesättigte C-H-Bindungen oberhalb 3000 cm^{-1} sind nicht erkennbar, was möglicherweise auf deren geringe Intensität zurückzuführen ist. Die C-H-Deformationsbanden absorbieren bei 1465, 1385 und 1335 cm^{-1} . Ein Intensitätsvergleich der Banden bei 2980 und 2930 cm^{-1} unter Verwendung der von Francis (58) bestimmten Extinktionskoeffizienten zeigt, daß die Anzahl der Methyl- und Methylengruppen ungefähr gleich ist. Die Ethylgruppe des 1-Buten bleibt in der Adsorption weitgehend erhalten.

Im Absorptionsbereich der C=C- und C=O-Doppelbindungen absorbieren drei Banden bei 1680, 1625 und 1595 cm^{-1} . Bei 1680 cm^{-1} absorbieren in der Regel Ketone. So finden Rozhkova et al. (10) bei der Adsorption von Methylvinylketon und von 1-Buten auf einem $\text{V}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -Kontakt eine entsprechende Bande. Sie weisen deshalb die bei der Adsorption von Buten entstehende 1680 cm^{-1} -Bande adsorbiertem Methylvinylketon zu. Eine Bande bei gleicher Wellenzahl entsteht jedoch auch bei der Adsorption anderer Adsorbate, z.B. von MSA, Butadien sowie in der Oxidation von Crotonlacton. Hier kann überwiegend die Bildung von Methylvinylketon ausgeschlossen werden. Eine eindeutige Zuordnung dieser Bande kann hier nicht getroffen werden.

Die Banden bei 1625 und 1595 cm^{-1} können C=C-Doppelbindungen zugeordnet werden, wobei die C=C-Valenzschwingung des gasförmigen 1-Butens (1645 cm^{-1}) wegen unterschiedlich starker Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens verschieden weit nach tieferen Wellenzahlen verschoben wird. Förster und Seelmann (59) fanden bei der Adsorption von 1-Buten auf A-Zeolithen von Natrium, Lithium und Calcium die C=C-Bande zwischen 1635 und 1627 cm^{-1} . Sie wiesen diese Banden physisorbiertem Bu-

ten zu. Die verwendeten Zeolithe wiesen keine Brönstedtsaurezentren auf. Die Bande bei 1595 cm^{-1} ist gegenüber der $\text{C}=\text{C}$ -Bande des 1-Butens um etwa 50 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Der Wert entspricht der Verschiebung, der von Burfield (39) in der Darstellung von π -Komplexen des Butens gefunden wurde. Die Zuordnung dieser Bande zu Carboxylaten erscheint unwahrscheinlich, da mögliche Kontrollbanden bereits anderen Komponenten zugeordnet werden konnten. Die Bande wird eher durch einen π -Komplex des 1-Butens hervorgerufen. Ein solcher Komplex würde auch ein Fehlen von Banden oberhalb 3000 cm^{-1} erklären. Quinn et al. (60) fanden bei der Untersuchung von Silbertetrafluoroborat-Olefin-Komplexen eine starke Intensitätsabnahme der olefinischen $\text{C}-\text{H}$ -Streckschwingung, wobei ebenfalls eine Verschiebung der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung nach 1595 cm^{-1} beobachtet wurde. Die Adsorbatstrukturen des Butens-(1) sind also vermutlich π -Komplexe mit der Struktur:



Butadien

Die bei der Adsorption des Butadiens (Abschn. 5.2.2) bei 150°C auftretenden Banden bei 2930 , 1595 - 1575 , und 1440 cm^{-1} treten auch im Spektrum des gasförmigen Butadiens auf. Die Schulter bei 1650 cm^{-1} an der Bande bei 1595 cm^{-1} weist auf eine isolierte $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung hin, wie sie beispielsweise bei 1-Buten bei 1645 cm^{-1} (59) vorkommt. Im Bereich der olefinischen $\text{C}-\text{H}$ -Schwingungen deutet das Fehlen einer Bande oberhalb 3050 cm^{-1} an, daß die $=\text{CH}_2$ -Gruppierung durch die Adsorption verändert wird. Als Struktur des ad-

Gruppe A

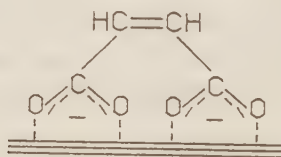
Für die Banden der Gruppe A kann leicht eine Zuordnung gefunden werden, da alle Banden im Spektrum des MSA auftreten. Die Banden bei 1856 und 1780 cm^{-1} sind der symmetrischen und asymmetrischen Carbonylschwingung, die Bande bei 1280 cm^{-1} der Schwingung der C-O-C-Brücke des Anhydrids zuzuordnen. Die beiden Schultern an der Anhydridbande bei 1780 cm^{-1} können Kombinationsschwingungen zugeordnet werden (48). Die Bande der C=C-Schwingung des MSA ist von mittlerer Intensität und absorbiert bei 1590 bis 1595 cm^{-1} . Die bei 1580 bis 1585 cm^{-1} gefundene Bande kann dieser Schwingung nicht zugeordnet werden, da ihre Intensität unabhängig von der Intensität der übrigen MSA-Banden ist. Möglicherweise wird die C=C-Bande des MSA durch diese Bande verdeckt. Ihre genaue Lage im adsorbierten Zustand kann daher nicht bestimmt werden. Die Bande der C-H-Valenzschwingung ist mit 3120 cm^{-1} unverändert.

Gruppe B

Die Banden bei 1580 cm^{-1} und 1460 cm^{-1} sind sehr intensiv, während die 1320 cm^{-1} -Bande weit weniger stark und die Bande bei 1640 cm^{-1} in den Komplementärspektren niedriger Belegungen nur als schwache Schulter der Bande bei 1580 cm^{-1} auftritt. Die intensive Bande bei 1580 cm^{-1} kann als typisch für Carboxylate angesehen werden. Sie ist der asymmetrischen Valenzschwingung des Carboxylats zuzuordnen, die in ihrer Lage relativ konstant und von sehr großer Intensität ist. Die 1460 cm^{-1} -Bande liegt im Bereich der symmetrischen Carboxylatschwingung, die in der Regel im Bereich von 1470 bis 1390 cm^{-1} mit großer Intensität auftritt (61).

Als Struktur des durch Adsorption des MSA gebildeten Carboxylats sind Maleat und Säuremaleat sowie als Abbauprodukte Oxalat und Carbonat denkbar. Für die Abbauprodukte Oxalat und Carbonat konnten

jedoch keine Beispiele mit Wellenlagen ähnlich denen des adsorbier-
ten Carboxylats gefunden werden. Little (14) gibt die Bandenlagen
einer Reihe möglicher Carbonatkomplexe an. Ein zweizähniger Komplex
besitzt eine Bande zwischen 1630 und 1590 cm^{-1} , doch weist er keine
Bande um 1460 cm^{-1} auf. Andere Carbonatkomplexe besitzen keine Ban-
de um 1580 cm^{-1} . Ein Carbonat kann daher als Struktur des bei der
Adsorption von MSA gefundenen Carboxylats ausgeschlossen werden.
Krishnamurty und Harris (62) und Schmelz et al. (63) geben die Ban-
denlagen einer Reihe von Oxalaten wieder. Die aufgeführten Verbind-
ungen weisen Carboxylatbanden nur oberhalb 1600 und unterhalb 1425
 cm^{-1} auf. Als mögliche Strukturen des Carboxylats können also Maleat
oder Säuremaleat angenommen werden. Sathyanarayana und Savant (64)
stellten die Maleathydrate und Säuremaleathydrate von Ni, Co, Cu und
Zn dar und fanden für Maleate Banden im Bereich von 1320 - 1330 cm^{-1} ,
ein oder zwei Banden im Bereich von 1425 - 1455 cm^{-1} und zwei wei-
tete Banden im Bereich von 1550 - 1560 und 1620 - 1670 cm^{-1} . Sä-
uremaleathydrat absorbierte von 1370 - 1405, 1470 - 1490, 1550 -
1575 und 1690 - 1716 cm^{-1} . C-H-Schwingungen weisen sowohl Maleat
als auch Säuremaleat um 2930 cm^{-1} auf, weshalb die C-H-Bande nicht
zur Unterscheidung der beiden Strukturen herangezogen werden kann.
Die genannten Komponenten weisen nicht genau die bei der Adsorption
des MSA gefundenen Banden auf, doch absorbieren sie im Bereich um
1580 und 1460 cm^{-1} . Durch Überlagerung der Banden wäre die Bildung
der für das Carboxylat genannten Bandenlagen möglich. Nakamoto et
al. (65) geben für das Säuremaleat des Kaliums Bandenlagen von
1363, 1384, 1485, 1580, 1655, 1700, 2860 und 2920 cm^{-1} an. Da je-
doch die Bande um 1700 cm^{-1} sowie die Banden um 1380 cm^{-1} , die für
ein Säuremaleat sprechen würden, fehlen, die Bande bei 1320 cm^{-1}
in dem für die asymmetrische C-O-Schwingung der Maleate gefundenen
Bereich von 1330 - 1320 cm^{-1} liegt, kann für diese Komponente am
ehesten die Struktur eines Maleats angenommen werden:



Gruppe C

Problematisch ist die Identifikation der dritten adsorbierten Komponente mit Banden bei 1730, 1680 und 1635 cm^{-1} . Sie erscheint direkt nach der Zugabe des MSA auf den Katalysator in den Adsorbatspektren und nimmt mit zunehmender Belegung nicht mehr erkennbar zu. Bei ihrem Auftreten ist bereits Carboxylat gebildet worden und es kann nicht ausgeschlossen werden, daß diese Komponente im Bereich unterhalb 1600 cm^{-1} weitere Banden besitzt. Eine Zuordnung dieser Banden zu Oxalaten ist aufgrund des Absorptionsbereichs möglich, doch konnte kein Beispiel für ein Oxalat mit diesen Bandenlagen gefunden werden. So besitzen Oxalate mit Banden um 1720 cm^{-1} in der Regel keine Banden um 1640 cm^{-1} . Beispiele für Oxalate mit Banden in der Nähe der gefundenen Bandenlagen wären Natrium- und Kalium-Chromoxalat-Hydrate mit Banden bei 1715, 1690 und 1660 cm^{-1} . Oxalate mit Bandenlagen oberhalb 1720 cm^{-1} besitzen nach den in (62) und (63) genannten Verbindungen nur zwei Banden.

Bei Betrachtung der möglichen Produkte der Adsorption des MSA können alle drei Banden nicht einer einzigen Oberflächenstruktur zugeordnet werden. Auch muß hier angenommen werden, daß weitere Banden der Komponenten durch Banden anderer Komponenten verdeckt werden. Möglich ist bspw. die Bildung von Maleinsäure neben Säuremaleat. So weist Maleinsäure Banden bei 1720, 1645, 1600, 1585, 1530, 1470, 1445 und 1270 cm^{-1} auf (18), Säuremaleate dagegen bei 1690 - 1716, 1550 - 1575, 1470 - 1490 und 1405 - 1395 cm^{-1} (64). Auch Vanadylmaleat weist bei 1730, 1710 und 1635 cm^{-1} neben weiteren Banden bei 1540, 1372, 1330 und 1248 cm^{-1} Absorptionen auf. Eine genaue Zuordnung dieser Banden ist wegen der großen Anzahl der möglichen Verbindungen nicht möglich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei der Adsorption von MSA auf $\text{V}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ neben unverändertem MSA noch Maleat und weitere Komponenten entstehen, die jedoch nicht sicher identifiziert werden können.

6.1.4 Adsorptionskomplexe des Croto lactons

durch Adsorption des Croto lactons bei 100 und 130 °C (Abschn. 5.4.1) wurden Emissionsbanden bei 3780, 3730, 3670 cm^{-1} gefunden. Absorptionsbanden liegen bei 3480, 3120 - 3090, 2930, 2820, 2725, 1845 (sh), 1795, 1782 - 1784, 1760, 1740 - 1745, 1720, 1705, 1690, 1645, 1630, 1595, 1570- 1575, 1445, 1380, 1370, 1350, 1335, 1320 (sh) und 1280 - 1285 cm^{-1} . Die negativen Banden bei 3780, 3730 und 3680 cm^{-1} resultieren von Valenzschwingungen der Hydroxylgruppen des Katalysators, deren Intensität durch Wechselwirkung der Hydroxylgruppen mit dem Adsorbat zurückgeht. Die mit dem Adsorbat in Wechselwirkung stehenden Hydroxylgruppen erscheinen als sehr starke und sehr breite Bande um 3500 cm^{-1} .

Die stärksten Banden in den Spektren liegen bei 1705 und 1690 cm^{-1} . Beide Banden liegen dicht beieinander und überlappen sehr stark. Von ihrer Lage her können sie der Carbonylschwingung α , β -ungesättigter Aldehydgruppen oder Carbonsäuren zugeordnet werden. Die Bildung von Aldehydgruppen wird durch die Banden bei 2820 und 2725 cm^{-1} bestätigt, die für Aldehyde charakteristisch sind (vergl. Tab. 2.1, Spektrum des Croto lactons) und wahrscheinlich durch Fermi-Resonanz zwischen der C-H-Valenzschwingung mit dem Oberton einer C-H-Deformationsschwingung entstehen. Die Deformationsschwingung von Aldehydgruppen liegt im Bereich von 1415 bis 1325 cm^{-1} (17). Bei Adsorption von Croto lacton werden in diesem Bereich 4 Banden erhalten bei 1335, 1350, 1370 und 1380 cm^{-1} , wobei die zuletzt genannte nur als Schulter an einer größeren Bande bei 1445 cm^{-1} erscheint. Von diesen können die Banden bei 1335 cm^{-1} und 1370 cm^{-1} den C-H-Deformationsschwingungen der Aldehydgruppen zugeordnet werden, da ihre Intensität gemeinsam mit der Intensität der Aldehydcarbonylbanden zunimmt. Die Aufspaltung dieser Banden könnte ebenso wie die Aufspaltung der Carbonylbande aus zwei möglichen Konformationen der Aldehydgruppe gegenüber der C=C-Doppelbindung resultieren, wobei die s-cis-Konformation die Bande bei 1705 cm^{-1} und die s-trans-Konformation die Bande bei 1690 cm^{-1}

hervorrufen. Da beide Konformationen in den hier registrierten Spektren in vergleichbarer Intensität auftreten und sich gegenseitig ebenso wie die Banden im Bereich $1400 - 1300 \text{ cm}^{-1}$, sehr stark überlappen, ist eine eindeutige Zuordnung der C-H-Deformationsbanden zu einzelnen Konformationen aufgrund der hier gezeigten Spektren nicht möglich.

Die Carbonylbande bei 1705 cm^{-1} kann möglicherweise auch einer Carbonsäure zugeordnet werden. So absorbiert Crotonsäure, aufgenommen in KBr, bei 1709 cm^{-1} (61) und im flüssigen Zustand bei 1698 cm^{-1} (46). Die Carbonylbanden von Carbonsäuren sind jedoch in starkem Maße von den Aufnahmebedingungen abhängig. Beispielsweise absorbiert Essigsäure im Gaszustand (20°C) als Monomeres bei 1785 cm^{-1} und als Dimeres bei 1735 cm^{-1} , in Substanz, wo sie überwiegend als Dimeres auftritt, jedoch bei 1717 cm^{-1} (17). Carbonsäuren weisen weitere Banden im Bereich von 1440 bis 1395 cm^{-1} (O-H-Deformationsschwingung), 1320 bis 1210 cm^{-1} (OC-O-Valenzschwingung) sowie um 3000 cm^{-1} (O-H-Valenzschwingung) auf, die jedoch für eine eindeutige Identifizierung in diesem Fall nicht geeignet sind. Zur eindeutigen Identifizierung von Carbonsäuren eignen sich lediglich zwei schwache Banden im Bereich von 2750 bis 2550 cm^{-1} , die auch eine Unterscheidung von Aldehyden zulassen. Diese treten jedoch nur bei dimeren Carbonsäuren auf. In diesem Bereich erscheint bei Adsorption von Crotolacton lediglich eine Bande bei 2725 cm^{-1} , die ebenso wie die Bande bei 2820 cm^{-1} einer Aldehydgruppe zugeordnet werden kann. Da in dem Bereich zwischen 2750 und 2550 cm^{-1} keine weiteren Banden auftreten, ist die Bildung einer Carbonsäure unsicher.

Die Bildung einer Aldehydgruppe kann also als sicher angesehen werden. Die Zuordnung der Banden bei 1690 und 1705 cm^{-1} zur s-trans- und s-cis-Form eines Aldehyds bedeutet, daß die freie Drehbarkeit der C-C-Bindung an der Aldehydgruppe durch die Adsorption einge-

schränkt ist. Die Banden der C=C-Doppelbindung liegen in der Regel im Bereich zwischen 1680 und 1620 cm^{-1} . Ihre Lage und Intensität sind sehr stark von ihrer Substitution abhängig und werden auch durch die Konformation einer benachbarten Carbonylbande beeinflusst. Dies kann am Beispiel von cyclischen und daher fixierten Ketonen gezeigt werden (17). Für s-cis-konfigurierte α, β -ungesättigte Ketone sind die Banden der Carbonylgruppe und der olefinischen Bindung mehr als 60 cm^{-1} , für s-trans-konfigurierte dagegen weniger als 60 cm^{-1} voneinander entfernt. Berücksichtigt man die Wellenzahlerhöhung der Carbonylbande von Aldehyden gegenüber Ketonen (ca. 15 cm^{-1}), verschiebt sich dieser empirisch gefundene charakteristische Wellenzahlabstand auf ca. 75 cm^{-1} . Dies bedeutet, daß die C=C-Doppelbindungsbande der s-cis-Form des gefundenen Aldehyds unterhalb ca. 1630 cm^{-1} , die s-trans-Form hingegen oberhalb 1615 cm^{-1} auftreten sollte. Die beobachtete schwache Bande bei 1645 cm^{-1} könnte danach der C=C-Doppelbindungsschwingung der s-trans-Form zugeordnet werden. Sie ist im Vergleich zur zugehörigen Aldehydbande bei 1690 cm^{-1} von sehr geringer Intensität. Dies ist in Übereinstimmung mit (66), wonach bei Ketonen in s-trans-Konfiguration das Verhältnis der integrierten Intensitäten der Carbonylschwingungsbande und der C=C-Doppelbindungsbande grösser als 6 ist. Für s-cis-Konfigurationen liegt dieses Verhältnis zwischen 0,6 und 3,5. Der C=C-Schwingung der s-cis-Konformeren könnte die Bande bei 1630 cm^{-1} zugeordnet werden, die jedoch in den meisten Spektren durch Banden anderer Komponenten überlagert ist.

Eine weitere adsorbierte Komponente, die jedoch nur bei 100 $^{\circ}\text{C}$ in höheren Konzentrationen auftritt, besitzt Banden bei 2940, 1785, 1745 und 1350 cm^{-1} . Diese Banden können physisorbiertem Crotonaldehyd zugeordnet werden. Von Smith und Jones (48) werden weitere Banden bei 3100, 2880, 1605 und 1450 cm^{-1} genannt. Die bei 3125 - 3090 cm^{-1} gefundenen Bande entspricht der Bande bei 3100 cm^{-1} , während die von Smith und Jones genannte Bande bei 2880 cm^{-1} sehr schwach ist und deshalb unter Umständen nicht zu finden ist. In der Nähe der von Smith und Jones genannten Bandenlagen 1605 und

1450 cm^{-1} erscheinen in den bei der Adsorption erhaltenen Spektren sehr starke Banden bei 1595 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1570 cm^{-1} sowie 1445 cm^{-1} . Diese Banden können jedoch nicht ausschließlich Croto lacton zugeordnet werden, da sie auch bei 130 $^{\circ}\text{C}$ sehr intensiv sind, während die Carbonylbanden des Croto lacton nur sehr schwach in Erscheinung treten. Die Banden bei 1590, 1570 und 1445 cm^{-1} sind vielmehr auch anderen Komponenten zuzuordnen.

Banden bei 1795 und etwa 1760 cm^{-1} können einer 2-(5H)-Furanon-Struktur zugeordnet werden, die in 5-Position substituiert ist. So finden Schroeter et al. (67) für in 5-Position unterschiedlich substituierte 2-(5H)-Furanone zwei Carbonylbanden. Für 5-Hydroxy-2-(5H)-furanon finden sie 1793 und 1761 cm^{-1} , doch werden diese Banden durch andere Substituenten teilweise verschoben. Die Zuordnung der Banden bei 1795 und 1760 cm^{-1} zu 2-(3H)-Furanon, das durch Isomerisierung der C=C-Doppelbindung aus Croto lacton entstehen kann und dessen Carbonylbande bei ca. 1800 cm^{-1} absorbiert, erscheint nicht möglich. Für diese Verbindung wäre keine Aufspaltung der Carbonylbande in zwei Banden zu erwarten (49).

Offenkettige Anhydride absorbieren im gleichen Wellenzahlbereich wie Lactone. Der Abstand der beiden Anhydridbanden weist jedoch in der Regel einen Abstand von mehr als 60 cm^{-1} auf. (68). Dieser Wert ist deutlich größer als die hier gefundenen 35 cm^{-1} . Eine Zuordnung dieser Banden zu einem offenkettigen Anhydrid erscheint daher nicht möglich. Die Banden bei 1795 und 1760 cm^{-1} können daher wohl eher einem 5-substituierten 2-(5H)-Furanon zugeordnet werden.

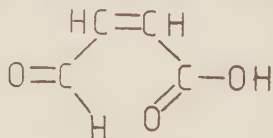
2-(5H)-Furanone besitzen als weiteres Strukturelement eine C=C-Doppelbindung. Die C=C-Doppelbindung des Croto lacton absorbiert bei 1605 cm^{-1} . Bei der Adsorption des Croto lactons werden zwei Banden bei 1595 und 1570 cm^{-1} erhalten, die einer solchen Bindung entsprechen könnten. Eine Zunahme der Bandenintensität bei 1795 und 1760 cm^{-1} ist mit einer Zunahme der Bandenintensität um 1595 cm^{-1} verbunden. Die Bandenintensität bei 1595 cm^{-1} nimmt jedoch auch bei

einem Rückgang der Furanonbanden bei der Desorption zu. Die Banden bei 1595 und 1570 cm^{-1} können also nicht ausschließlich dem adsorbierten Furanon zugeordnet werden.

5-Hydroxy-2-(5H)-furanon steht in einem tautomeren Gleichgewicht mit Maleinaldehydsäure (67), der die bei der Adsorption des Croto-lacton gefundenen Aldehydbanden zugeordnet werden können. Maleinaldehydsäure wird durch Mineralsäuren leicht in Fumaraldehydsäure umgewandelt, doch findet, wie die gefundenen Carbonylfrequenzen zeigen, eine Isomerisierung der C=C-Doppelbindung auf der Katalysatoroberfläche offensichtlich nicht statt. Die Maleinaldehydsäure liegt zum Teil in Form ihres Carboxylates vor. Diesem können die Banden bei 1445 cm^{-1} sowie 1595 bzw. 1570 cm^{-1} zugeordnet werden, doch enthalten diese Banden auch spektrale Anteile anderer Verbindungen, wie z.B. die CH_2 -Deformationsbande bei 1450 und die C=C-Doppelbindungsbande bei 1605 cm^{-1} des Croto-lactons. Eine Verbreiterung der Bande bei 1445 cm^{-1} bei Desorption des Croto-lactons könnte unter Umständen durch die Bildung von Carboxylat hervorgerufen werden. So absorbiert z.B. auch Säuremaleat bei 1580, 1485 und 1385 cm^{-1} (64). Undeutliche Schultern bei 1850 und 1875 cm^{-1} an der Bande bei 1795 cm^{-1} können Anhydridkomplexen zugeordnet werden, die in sehr geringer Konzentration auf der Oberfläche adsorbiert sind. Die Schulter bei 1850 cm^{-1} liegt in der Nähe der symmetrischen Anhydridbande des MSA (1855 cm^{-1}) und wird vermutlich durch MSA hervorgerufen.

Zusammenfassend lassen sich die gefundenen Banden also vier verschiedenen Komponenten zuordnen, nämlich

- Maleinaldehydsäure, wobei die Aldehydgruppe sowohl in der s-cis- als auch in der s-trans-Konformation auftritt. Die Säure liegt teilweise als Carboxylat vor. Die Struktur der Maleinaldehydsäure mit s-trans-Konformation der Aldehydgruppe ist:



- MSA in geringer Konzentration
- Crotolacton sowie
- einem 5-substituierten 2-(5H)-Furanon.



Unter Umständen ist durch die Spektren der genannten Verbindungen eine weitere Carboxylatkomponente verdeckt.

6.1.5 Adsorptionskomplexe des Furans

Furan stellt in der Gasphase die direkte Vorstufe des MSA bei der Oxidation von Buten zu MSA dar. Im folgenden sollen zunächst mit Hilfe der Spektren adsorbierte Komplexe aus der Adsorption des Furans an $V_2O_5/P_2O_5/Al_2O_3$ identifiziert werden.

Adsorptionstemperatur: 105 - 130 °C

Es werden zunächst die bei niederen Temperaturen erhaltenen Spektren besprochen. Die Diskussion wird zunächst auf die bei der Adsorption des Furans mit dem Trägergas Stickstoff bei 105 bis 130 °C gebildeten Adsorbatkomplexe beschränkt werden.

Bei einem Vergleich der hier erhaltenen Spektren lassen sich die erhaltenen Banden in einzelne Gruppen und Einzelbanden einteilen, die offensichtlich jeweils durch eine Komponente hervorgerufen werden. Neben diesen Bandengruppen treten noch einige Einzelbanden auf. Die Bandengruppen setzen sich dabei zusammen:

- Emissionsbanden bei 3780, 3730 und 3670 cm^{-1} , und eine Adsorptionsbande bei 3480 cm^{-1} ; die durch Hydroxylgruppen des Katalysators entstehen.
- Eine Gruppe mit Banden bei 1590, 1570 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1550 cm^{-1} sowie weiteren Banden bei 1490, 1455 und 1395 cm^{-1} . Die Banden bei 1590 und 1570 cm^{-1} sind dabei nur unvollständig aufgelöst. Die Banden bei 1490, 1455 und 1395 cm^{-1} fallen durch ihre spitze Form auf und sind deshalb auch bei Bandenüberlagerungen noch erkennbar. Die Abhängigkeit der Intensitäten dieser Banden voneinander wird besonders in dem Versuch bei 114 $^{\circ}\text{C}$ deutlich. Die Zunahme des Adsorbats zeigt in diesen Banden ein konstantes Intensitätsverhältnis (vergl. Abb. 5.15).
- Eine schwache Bande bei 1505 cm^{-1} . Zusammen mit dieser Bande tritt jeweils eine Verbreiterung der Bande bei 1455 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen auf. Die verbreiterte Bande liegt im Bereich oberhalb 1460 cm^{-1} . Diese Banden treten erst nach längerer Adsorptionszeit auf. Bei dem Versuch bei 130 $^{\circ}\text{C}$ ist die 1505 cm^{-1} - Bande durch Banden der zuvor genannten Gruppe verdeckt.
- Ein Bandenpaar bei 1795 und 1760 - 1750 cm^{-1} . Diese Banden treten bei 105 und 114 $^{\circ}\text{C}$ zunächst nur mit geringer Intensität auf und werden mit zunehmender Adsorptionszeit langsam verstärkt. Bei 130 $^{\circ}\text{C}$ treten diese Banden deutlich hervor.
- Eine Bande bei 1620 cm^{-1} , die zusammen mit einer Bande bei 3480 cm^{-1} auftritt. Die Bandenlage bei 1620 cm^{-1} ist wegen der Überlappung mit der Bandengruppe um 1580 cm^{-1} nicht genau bestimmbar.

- Eine Einzelbande bei 1695 cm^{-1} , die in der Anfangsphase der Adsorption bei 105 und 114°C auftritt.
- Eine Schulter bei 1720 cm^{-1} .
- C-H-Valenzbanden bei 3130 und 2930 cm^{-1} .

An der Stelle der Emissionsbanden bei 3780 , 3730 und 3670 cm^{-1} absorbieren Hydroxylgruppen des Katalysators. Die Emissionsbanden zeigen, daß durch die Adsorption diese Banden geschwächt werden. Die gleichzeitig entstehende Bande bei 3480 cm^{-1} ist auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen durch die Hydroxylgruppen zurückzuführen. Die Verschiebung dieser Banden wird durch eine Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und den Hydroxylgruppen des Adsorbens hervorgerufen.

Die Banden bei 1590 und 1570 cm^{-1} mit der Schulter bei 1550 cm^{-1} sowie 1490 , 1455 und 1395 cm^{-1} entsprechen in ihrer Lage Banden des Furans. Gegenüber nicht adsorbiertem Furan ist die Bande bei 1455 cm^{-1} intensiver als die Bande bei 1490 cm^{-1} . Da bei 130°C im unbeladenen Trägergasstrom die Intensität dieser Banden nicht abnimmt, besteht eine starke Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens. Die Bande bei 1455 cm^{-1} kann möglicherweise der Deformationsschwingung einer Methylengruppe oder einer Ringschwingung des Furans zugeordnet werden. Eine Methylengruppe müßte jedoch weitere Banden um 2900 cm^{-1} aufweisen, die von C-H-Valenzschwingungen erzeugt werden und eine Extinktion in der gleichen Größenordnung wie die Deformationsschwingung aufweisen (vergl. Adsorption von Buten, Abschn. 5.2.1). Da bei 105°C in diesem Bereich keine Banden auftreten, muß jedoch angenommen werden, daß diese Bande nicht von einer CH_2 -Deformationsschwingung hervorgerufen wird. Eine Erklärung für das Zustandekommen dieser Bande wird im folgenden versucht:

Die Ringschwingung des Furans bei 1491 cm^{-1} kann, wie die Arbeit von Rico et al. (47) zeigt, in ihrer Lage von der Substitution des Furanrings beeinflusst werden. Deuterierung in 2- und 5-Position des Rings verschiebt diese Bande besonders stark, während der Einfluß einer Deuterierung in 3- oder 4-Position gering ist. Der Grad und die Richtung der Verschiebung werden von der Art des Substituenten beeinflusst. Senechal und Saumagne (69) untersuchten eine Reihe von 2-substituierten Furanen. Diese Ringschwingung des Furans wird dabei durch Substituenten im Bereich von $1530 \sim 1460\text{ cm}^{-1}$ verschoben, wobei eine Erniedrigung der Elektronendichte im Ring eine Verschiebung nach niederen Wellenzahlen bewirkt. Die Substitution hat auch einen Einfluß auf mittlere Wellenzahlen der Absorption der C-H-Schwingungen (70), doch ist dieser Einfluß weniger ausgeprägt und schwerer zu ermitteln, da die C-H-Banden des Furans weit weniger intensiv als die Ringschwingungen sind und die Art der Substitution aus der Position und Intensität mehrerer überlappender Banden zu bestimmen ist.

Eine Wechselwirkung des Kohlenstoffatoms in 2-Position des Furanrings mit dem Katalysatorsauerstoff, wie sie von Weiss (38) angenommen wird, führt im primären Adsorptionskomplex zur Lösung einer Doppelbindung, wobei das π -Orbital der zweiten C=C-Doppelbindung des Rings auf ein drittes Kohlenstoffatom ausgeweitet würde. Eine solche Bindung ist ähnlich einem Allylkomplex aufgebaut. Die Kohlenstoffbindungen eines solchen Komplexes weisen ebenfalls Bandenlagen um 1450 cm^{-1} auf. Di- (Palladium-Allyl-Chlorid) absorbiert z.B. bei 1458 cm^{-1} (71). Der von Weiss angenommene Komplex ist kationisch und die Adsorption in dieser Form würde zu einer Verringerung der Elektronendichte im Ring führen.

Nimmt man den Mechanismus von Weiss (38) für die Reaktion von Furan zu MSA an, ist noch eine weitere Struktur des Furanadsorptionskomplexes denkbar. Er würde durch Deprotonierung des erstgenannten Komplexes entstehen und zur Bildung eines elektrisch neutralen 2-substituierten Furanderivats führen. Eine analog aufgebaute Verbin-

dung ist 2-Methoxyfuran, das ebenfalls einen in 2-Position substituierten Furanring besitzt. Diese Verbindung absorbiert jedoch mit seiner Ringschwingung bei 1530 cm^{-1} (69). Wegen dieser Wellenzahlverschiebung ist also eher anzunehmen, daß die gefundenen Banden der protonierten, von Weiss als primären Adsorptionskomplex formulierten, Verbindung zuzuordnen sind. Gestützt wird diese Zuordnung durch die infrarotspektroskopischen Ergebnisse, die von Rivasseau et al. (13) bei der Adsorption von Furan an Molybdän-Titan-Oxid erhalten wurden. Sie fanden bei der Adsorption von Furan bei 0,4 Torr ebenfalls Banden in den oben genannten Wellenzahlen (1580 , 1555 , 1490 , 1458 , 1402 , 1380 cm^{-1}) und stellten eine Verminderung der Intensität der Furanbande bei 1180 cm^{-1} im adsorbierten Zustand fest. Neu entstand eine Bande bei 1080 cm^{-1} . Dies kann mit der Addition eines Katalysatorsauerstoffs an die Doppelbindung erklärt werden, da beidseitig vinylische Äther eine Bande zwischen 1275 und 1150 cm^{-1} , beidseitig gesättigte Äther eine Bande zwischen 1120 und 1030 cm^{-1} , einseitige Vinyläther jedoch meist je eine Bande in beiden Bereichen aufweisen (17). Da der elektrisch neutrale Adsorptionskomplex wieder beidseitig eine Doppelbindung besitzt, ist für diesen Komplex eine solche zweite Bande nicht zu erwarten. Da 2-Methoxyfuran ähnlich diesem zweiten Adsorptionskomplex aufgebaut ist, sind von diesem Komplex Bandenlagen in der Nähe der Banden des 2-Methoxyfurans zu erwarten. 2-Methoxyfuran besitzt neben den Valenzschwingungen um 3140 cm^{-1} noch drei Banden oberhalb 1275 cm^{-1} : 1616 , 1530 und 1398 cm^{-1} (69). Diese Wellenzahlbereiche werden durch Banden anderer Komponenten, insbesondere des primären Adsorptionskomplexes überdeckt. Die C-H-Valenzschwingungen können wegen der Übereinstimmung der Bandenlagen mit Banden anderer Furanderivate zu einem Nachweis oder einer Identifizierung dieses Komplexes nicht herangezogen werden. Möglicherweise ist die Verschiebung der Banden des angenommenen Komplexes gegenüber den Bandenlagen des Furans geringer als im Beispiel des 2-Methoxyfurans und dem Komplex sind die Banden bei 1505 und oberhalb 1460 cm^{-1} zuzuordnen. Da mögliche weitere Banden durch die Banden des primären Komplexes verdeckt sind, kann für die bei-

den zuletztgenannten Banden hier keine sichere Zuordnung zu einer Adsorbat-Struktur durchgeführt werden. Hierauf soll bei der Diskussion der Adsorbatstrukturen unter höheren Temperaturen (200 - 286 °C) nochmals eingegangen werden.

Die Bande um 3480 cm^{-1} kann einer O-H-Valenzschwingung, die Bande bei 1620 cm^{-1} der Deformationsschwingung von Wasser zugeordnet werden. Nach dem von Weiss (38) vorgeschlagenen Mechanismus für die Oxidation von Furan zu MSA entsteht aus dem primären Adsorptionskomplex der sekundäre Adsorptionskomplex unter Abgabe eines Protons. Dies führt zur Bildung von Hydroxylgruppen auf der Katalysatoroberfläche. Die Bande bei 1620 cm^{-1} liegt in der Nähe einer Ringschwingung des 2-Methoxyfurans (1616 und 1530 cm^{-1}). Eine solche Zuordnung ist jedoch unsicher, da wegen Überlagerungen keine weiteren Banden dieses Komplexes gefunden wurden. Da bei 105 °C die Intensität der C-H-Banden bei gleichzeitigem Anwachsen der O-H-Banden abnimmt, erscheint die Zuordnung dieser Banden zu adsorbiertem Wasser eher möglich.

Das Bandenpaar bei 1795 und 1760 - 1750 cm^{-1} absorbiert in einem Bereich, der für die Carbonylschwingungen von Anhydriden und Lactonen charakteristisch ist (16). Lactone besitzen in der Regel nur eine Carbonylbande in diesem Bereich, während Anhydride zwei Banden besitzen. Die Carbonylbande kann jedoch aufgespalten sein, wenn benachbart zur Carbonylgruppe sich eine olefinische C-H-Bindung befindet (49). Der Abstand der beiden Banden beträgt bei Carbonsäureanhydriden jedoch in der Regel mehr als 60 cm^{-1} (68), während er für Lactone kleiner ist. Die gefundenen Banden entsprechen in ihrer Lage den bei der Adsorption von Croto lacton gefundenen Lactonbanden der Maleinaldehydsäure. Für diese Komponente kann eine ähnliche Struktur wie für das dort gebildete Lactol 2-Furanon angenommen werden. Diese Struktur erklärt auch die von Rivasseau et al. (13) gefundene Verbindung mit dem Molekulargewicht 82, die massenspektroskopisch in den Thermodesorptionsprodukten nach der Adsorption von Furan gefunden wurde. Die Desorption von diesem 2-Furanon unter Bildung

einer Oberflächenhydroxylgruppe würde zu einer Komponente mit der Zusammensetzung $C_4H_2O_2$ führen, deren Molekulargewicht 82 ist. Als mögliche Verbindung dieser Zusammensetzung wären entweder Butyndial oder Diketen möglich.

Die Bande bei 1695 cm^{-1} wird von einem α,β -ungesättigten Aldehyd oder einer Carbonsäure hervorgerufen. Eine genauere Identifikation der sie hervorrufenden adsorbierten Spezies ist wegen der geringen Intensität nicht möglich. Kontrollbanden, die für einen Aldehyd oder eine Carbonsäure zu erwarten wären, sind entweder von zu geringer Intensität oder wegen der gleichzeitig adsorbierten Komponenten für eine Identifikation nicht geeignet.

Die beobachtete Bandenschulter bei 1720 cm^{-1} ist aufgrund ihrer Lage am ehesten einer Carbonsäure zuzuordnen.

Die C-H-Banden bei 3130 cm^{-1} treten in einer Reihe von Furanderivaten auf (69, 70) und können für eine Identifikation von adsorbierten Komponenten bei der Adsorption von Furan nicht verwendet werden.

Die Bande bei 2930 cm^{-1} tritt in einer Reihe von Maleaten und Säuremaleaten auf (43, 64). Da die weiteren Absorptionsbereiche dieser Verbindungen durch Furanbanden verdeckt werden, können diese Verbindungen nicht sicher nachgewiesen werden.

Adsorptionstemperatur: $200 - 286^\circ\text{C}$

Die bei 200°C registrierten Spektren zeigen anfänglich die Ausbildung der gleichen Adsorbatkomplexe wie bei niedrigerer Temperatur. Mit zunehmender Adsorptionsdauer und Katalysatorbeladung werden die Banden um 1580 und 1460 cm^{-1} nicht mehr einzeln aufgelöst. Die Spektren bei 200°C sind dann ähnlich den Spektren bei 278 und 286°C .

Die Komplementspektren zeigen in diesem Temperaturbereich die Bildung einer Oberflächenstruktur mit Banden bei 1620, 1550, 1505 - 1510, 1485 und 1420 cm^{-1} auf. Bei tieferen Temperaturen wurden Banden bei 1620 cm^{-1} sowie 1505 und um 1455 cm^{-1} gefunden, die Wasser und einem 2-Methoxyfuran analogen Komplex zugeordnet wurden, dessen weitere Banden durch Banden des primär gebildeten Komplexes bei 1590 und 1570 cm^{-1} verdeckt waren. Die Komplementspektren zwischen 200 und 286 °C zeigen nun, daß dieser Komplex ähnlich dem 2-Methoxyfuran (Banden bei 1616, 1530 und 1398 cm^{-1} (69)) ist. Die Bande bei 1620 cm^{-1} , die bei tieferer Temperatur der Wasserdeformationsschwingung zugeordnet wurde, wird zum Teil durch diesen Komplex hervorgerufen.

Weitere Banden gegenüber tieferen Temperaturen treten vor allem oberhalb 1750 cm^{-1} auf. Eine Schulter bei 1850 - 1855 cm^{-1} sowie eine Bande bei 1785 cm^{-1} können MSA zugeordnet werden (18).

Eine Schulter um 1820 cm^{-1} , die gleichzeitig mit der Bildung der Bande bei 1785 cm^{-1} entsteht, dürfte auf die Überlagerung der Lactolbande (1795 cm^{-1}) durch die zuletzt genannte Bande entstehen. Da die Lactolbande sehr breit ist, die MSA-Bande bei 1785 cm^{-1} jedoch sehr schmal, resultiert daraus die Bildung der Schulter bei 1820 cm^{-1} .

6.1.6 Adsorptionsstrukturen unter Reaktionsbedingungen

Die Oxidation von Buten und Furan wurde bei 350 °C, die des Croto lactons bei 282 und 323 °C durchgeführt. Die Konzentration des Butens betrug 1.2 mol-%, die des Furans 0.4 und 0.8 mol-%, die des Croto lactons 0.01 mol-%. Zunächst soll die Oxidation des Croto lactons und im Anschluß die Oxidation von Furan und Buten diskutiert werden.

Oxidation von Crotolacton

Die Oxidation von Crotolacton (Abschn. 5.4.2) wurde bei 282 und 323 °C durchgeführt. Die Konzentration des Crotolactons in der Gasphase betrug bei beiden Temperaturen 0.01 mol-%.

Bei der Oxidation des Crotolacton bei 323 °C zeigen sich als stärkste Absorptionen Banden bei 1575, 1465 und 1310 cm^{-1} . Die Bande bei 1575 cm^{-1} besitzt eine Schulter bei 1675 cm^{-1} . Die Banden bei 1575, 1465 und 1310 cm^{-1} fallen annähernd mit Banden der langsam entstehenden Komponente bei der Adsorption von MSA zusammen, doch besitzt diese Komponente keine Bande bei 1675 cm^{-1} . Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Intensitäten für die einzelnen Wellenzahlen, so bilden sich die Banden bei 1575, 1465 und 1310 cm^{-1} gleichförmig mit der Bande bei 1675 cm^{-1} . Die Maxima liegen in der Nähe von Bandenlagen, die Sathyanarayana und Savant (64) für Maleate gefunden haben und können daher einem solchen zugeordnet werden. Ein solches Maleatspektrum wurde bereits bei der Adsorption von MSA erhalten, doch weist es Banden bei 1320, 1460 und 1580 cm^{-1} sowie eine schwache Schulter bei 1640 cm^{-1} auf, nicht jedoch die Schulter bei 1675 cm^{-1} . Die Schulter bei 1675 cm^{-1} könnte auch der Aldehydbande von Aldehyd-maleat (1690 cm^{-1}) zugeschrieben werden, die durch die starke Überlappung nach tieferen Wellenzahlen verschoben wird. Da alle Banden mit einem konstanten Intensitätsverhältnis zunehmen, erscheint ihre Zuordnung zu einer Komponente möglich. Ihre Übereinstimmung mit Bandenlagen, die von Sathyanarayana und Savant (64) für Maleate genannt werden, läßt auf ein Maleat als Carboxylatstruktur schließen. Aus der Abschätzung der an der Bildung des Carboxylats beteiligten Oberflächenplätze werden bei verschiedenen Wellenzahlen unterschiedliche Werte erhalten. Während im Maximum der Bande bei 1575 cm^{-1} eine Ordnung von 4 erhalten wurde, ergibt sich bei 1465 cm^{-1} eine Ordnung von 3. Die Summen der Abweichungsquadrate zwischen den Meßwerten und den angepaßten Funktionen unterscheiden sich jedoch nicht genügend, um in einem der beiden Fälle

die Ordnung 3 oder 4 eindeutig auszuschließen. Das Verhältnis des höheren und des niedrigeren erhaltenen Wertes beträgt bei 1575 cm^{-1} 1.92 und bei 1465 cm^{-1} 4.73. Eine gewisse Ungenauigkeit erhält das Ergebnis zusätzlich, da das Modell stark vereinfacht ist. So wird angenommen, daß keine Desorption stattfindet, was in der Praxis nicht gegeben ist. Die in der Anpassung erhaltene Ordnung wird daher höher liegen als die tatsächliche Ordnung der Adsorption.

Neben den Banden des Carboxylats sind bei 1780 und 1855 cm^{-1} sehr schwache Banden von MSA zu erkennen. Die Schultern bei 1400 und 1360 cm^{-1} sind in ihrer Lage nur ungenau bestimmbar. Aus ihrer Lage ist keine eindeutige Zuordnung möglich, da in diesem Bereich eine Reihe funktioneller Gruppen, z.B. C-O-Einfachbindungen absorbieren.

Bei 282°C ist das Spektrum absorptionsreicher als bei höherer Temperatur. Am intensivsten absorbieren auch bei dieser Temperatur Carboxylatbanden bei 1585 und 1455 cm^{-1} , die gegenüber höherer Temperatur nur geringfügig verschoben sind. MSA wird bei dieser Temperatur wesentlich stärker adsorbiert als bei höherer Temperatur, wie die intensive Bande bei 1785 cm^{-1} zeigt. Sie besitzt nach höheren Wellenzahlen eine Schulter bei 1820 cm^{-1} , die mit zunehmender Zeit in ihrer Intensität zurückgeht. Mit zunehmender Zeit wird eine Schulter bei 1860 cm^{-1} sichtbar, die ebenso wie die Bande bei 1785 cm^{-1} MSA zugeordnet werden kann. Die Konzentration der die Schulter hervorrufenden Komponente geht mit der Zeit durch ein Maximum, was darauf hindeutet, daß ein Zwischenprodukt die Absorption hervorruft, dessen Oberflächenkonzentration mit zunehmender Zeit zurückgeht. Die genaue Lage der die 1820 cm^{-1} -Schulter hervorrufenden Bande kann wegen Überlagerungen nicht bestimmt werden, doch kann aus dem Absorptionsbereich auf ein Lacton oder ein Anhydrid geschlossen werden. Da das Spektrum in diesem Wellenzahlbereich sehr ähnlich dem Spektrum des Adsorbats von Furan bei dieser Temperatur ist, und bei der Adsorption und Oxidation von Furan ebenfalls eine Schulter bei 1820 cm^{-1} an der Bande bei 1785 cm^{-1} auftritt, kann davon ausgegangen werden, daß diese Schulter auch hier durch die breite Bande des 2-Furanon bei 1795 cm^{-1} hervorgerufen wird.

Oxidation von Furan

Wie bei der Oxidation von Furan bei hohen Temperaturen (351 bzw. 346 °C) auftretenden Banden stellen überwiegend eine Überlagerung aus mehreren Einzelbanden dar. Die intensivsten Banden liegen bei 1580 und 1455 cm^{-1} , die jedoch, wie der Vergleich der Adsorbat-spektren mit den Komplementspektren zeigt, aus mehreren Einzelbanden bestehen. Während primär Banden um 1580 und 1455 cm^{-1} entstehen, nimmt anschließend die Extinktion überwiegend in der Nachbarschaft dieser Banden bei 1615 - 1620 und 1550 bzw. 1485 und 1420 cm^{-1} zu. Der Bereich um diese Banden wird sowohl von Carboxylaten wie bspw. Maleaten (vergl. 6.1.3) als auch von Furan und seinen Derivaten eingenommen (69, 70). Die Banden bei 1615 - 1620, 1550, 1485 und 1420 cm^{-1} , die bereits bei tieferen Temperaturen auftraten, können dabei durch einen in 2-Position durch Sauerstoff des Katalysators substituierten Furankomplex hervorgerufen werden, wie ein Vergleich mit den Banden des 2-Methoxy-Furans (1616, 1530, 1398) zeigt. Dies würde zunächst die Bildung von Carboxylaten auf der Katalysatoroberfläche und anschließend eine Anreicherung eines Furan-komplexes im Adsorbat bedeuten.

Weitere starke Banden wurden bei 1785 und 1850 cm^{-1} gefunden. Zwischen beiden Banden befindet sich eine Schulter bei 1815 cm^{-1} . Bei hohen Furankonzentrationen tritt eine weitere schwache Bande bei 1930 cm^{-1} auf. Während die Banden bei 1930, 1850 und 1785 cm^{-1} in ihrer Lage annähernd mit denen des MSA übereinstimmen (18), tritt die Schulter bei 1815 cm^{-1} auch bei niedrigeren Temperaturen um 280 °C auf und ist auf eine Überlagerung der Furanonbande bei 1795 cm^{-1} durch die MSA-Bande bei 1785 cm^{-1} zurückzuführen.

Bei der Oxidation des Furans bei 346 °C und 0,8 mol-% Furan im Trägergasstrom werden einige Produkte auf der Katalysatoroberfläche gebildet, die in den sonst durchgeführten Versuchen nicht beobachtet wurden. Die dabei erscheinenden Banden unterhalb 1420 cm^{-1} deuten auf die Bildung von C-C- und C-O-Einfachbindungen hin und

sind möglicherweise auf eine Polymerisation adsorbierten Furans zurückzuführen. Die Bande bei 1930 cm^{-1} stimmt mit einer sehr schwachen Bande des MSA überein, die bei der Adsorption des MSA bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ebenfalls auftrat; sie ist vermutlich auf die hohe Anhydridkonzentration auf der Oberfläche zurückzuführen.

Neben der symmetrischen Anhydridbande des MSA bei 1850 cm^{-1} erscheint bei höherer Wellenzahl eine weitere Bande, die nach der Umstellung auf unbelasteten Trägergasstrom bei 1863 cm^{-1} erhalten bleibt. Die Erhöhung der Absorptionsfrequenz der Anhydridbande zeigt eine Additionsreaktion an die C=C-Doppelbindung des MSA an. Die gebildete Struktur kann als ein Derivat des Bernsteinsäureanhydrids betrachtet werden, dessen symmetrische Anhydridbande bei 1868 cm^{-1} absorbiert (72). Da die zuletzt genannten Verbindungen bei der Oxidation bei kleinerer Konzentration nicht beobachtet wurden, ist anzunehmen, daß eine zu hohe Konzentration des Furans auf der Katalysatoroberfläche zu dessen Polymerisierung führt. Eine weitere mögliche Erklärung für diese Komponente ist die durch den Sauerstoffverbrauch ungenügend abgesättigte Koordination des Vanadiums, die durch eine Wechselwirkung mit der C=C-Doppelbindung des MSA abgesättigt wird.

Während bei der Oxidation von Crotonlacton überwiegend Maleat und MSA (bei 323 und $282\text{ }^{\circ}\text{C}$) und bei $282\text{ }^{\circ}\text{C}$ das 5-substituierte 2-Furanon auf der Katalysatoroberfläche entstehen (vergl. Oxidation von Crotonlacton), werden diese Komponenten bei der Oxidation von Furan nur in der Anfangsphase der Adsorbatzugabe gebildet. Die Komplementspektren aus der Oxidation von Furan (Abb. 5.22 b für $278\text{ }^{\circ}\text{C}$, Abb. 5.25 b für $346\text{ }^{\circ}\text{C}$) zeigen, daß hier mit zunehmender Adsorptionszeit neben dem 2-Furanon und MSA überwiegend 2-Oxyfuran gebildet wird.

Oxidation von Buten

Bei der Oxidation des Butens bei etwa 350 °C ($c=1.2$ mol-%) tritt auch eine starke Intensitätszunahme im Bereich um 1580 und 1460 cm^{-1} auf, während sich Banden bei 1785 und 1855 cm^{-1} erst im Laufe der Zeit stärker ausbilden. Die Komplementspektren zeigen auch hier, nachdem die Banden bei 1580 und 1460 cm^{-1} gebildet sind, eine Intensitätszunahme besonders bei 1615, 1550, 1485 und 1420 cm^{-1} . Ein Vergleich mit den Spektren aus der Oxidation von Furan zeigt, daß bei der Oxidation des Butens unter diesen Verhältnissen überwiegend Komponenten in Adsorbatspektrum absorbieren, die auch in der Oxidation von Furan bei entsprechenden Verhältnissen gebildet werden. Besonders treten dabei MSA und der 2-Methoxy-Furan analoge Adsorbatkomplex auf.

6.1.7 Abreaktion des Furanadsorbats

In diesem Abschnitt soll die Entwicklung der Adsorbatspektren des Furans im Luftstrom nach dem Ende der Adsorbatzugabe diskutiert werden.

Die Oxidation des Furanadsorbats bei 200 und 286 °C zeigt jeweils eine Rückbildung der Banden im Bereich zwischen 1650 und 1400 cm^{-1} . Bei 1785 cm^{-1} nahm die Extinktion bei 200 °C zunächst zu, ging später jedoch langsam zurück. Sie ging bei 200 und 278 °C in ihrer Intensität langsamer zurück als die Banden des übrigen Adsorbats, die direkt nach dem Ende der Adsorbatzugabe schwächer wurden. Die Oxidation bei 200 °C (Abschnitt 5.5.2) zeigt in den Adsorbatspektren während der Oxidation zunächst eine Abnahme der Banden des primären Adsorptionskomplexes bei 1490, 1455 und 1395 sowie 1590 und 1570 cm^{-1} . Der später entstehende Komplex mit Banden bei 1505 und ca. 1460 cm^{-1} , offensichtlich 2-Oxyfuran (vergl. 6.1.5, 200 - 286 °C), wird jedoch anschließend zurückgebildet. Im Bereich oberhalb 1700 cm^{-1} zeigen die Banden eine starke Überlappung und sind daher schwer zu interpretieren. Offensichtlich findet hier gleichzeitig mit der Bildung von adsorbiertem MSA ein Rückgang der Bandenintensitäten des 2-Furanons statt.

Es zeigt sich, daß mit einer Abnahme der Adsorbatkonzentration der bei tieferen Temperaturen gebildeten Komplexe des Furans mit Banden bei

- 1590, 1570, 1490, 1455 und 1395 cm^{-1} (gebildet oberhalb 105 °C während der Adsorbatzugabe als primärer Adsorptionskomplex)
- 1505 und ca. 1460 cm^{-1} (gebildet bei 105 und 114 °C nach Ende der Adsorbatzugabe und bei 130 °C während der Adsorbatzugabe, hervorgerufen durch 2-Oxy-Furan) sowie
- 1795 und 1760 - 1750 cm^{-1} (Furanonkomplex)

eine Zunahme der Banden des MSA verbunden ist, was auf eine Bildung des MSA aus diesen Komplexen schließen läßt. Da die Rückbildung aller drei Komplexe jedoch gleichzeitig erfolgt, kann nicht sicher festgestellt werden, ob alle drei Komplexe Vorläufer des MSA sind.

Die Adsorbatentwicklung bei 105 und 114 °C nach dem Ende der Adsorbatzugabe zeigt die Bildung der zweitgenannten Komponente und des Furanonkomplexes, während bis zum Ende der Adsorbatzugabe überwiegend der erstgenannte Komplex gebildet wurde. Dies ist ein Hinweis, daß der erstgenannte Komplex (Banden bei 1590, 1570, 1490, 1455 und 1395 cm^{-1}) Vorläufer der anderen beiden Komplexe ist. In Abschnitt 6.3.1 wird die Rolle dieser beiden Komplexe in der Reaktion von Furan zu MSA weiter diskutiert werden.

6.2 Ablauf von Teilreaktionen der Oxidation von Buten zu Maleinsäureanhydrid

Ein Vergleich der Adsorbatspektren aus der Oxidation von Buten mit den Adsorbatspektren aus der Oxidation von Furan zeigte, daß bei der Oxidation des Butens überwiegend Komponenten auf der Oberfläche adsorbiert sind, die auch bei der Oxidation von Furan zu MSA gebil-

det werden. Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden deshalb insbesondere mit Furan und Croto lacton als Adsorbaten durchgeführt. Im folgenden Abschnitt 6.2.1 wird zunächst die Adsorption und Oxidation des Croto lactons, das als Zwischenstufe der Oxidation von Buten zu MSA vermutet wird, diskutiert. In Abschnitt 6.2.2 erfolgt die Diskussion der Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und Furan, dem Vorläufer des MSA. Die Formulierung der Mechanismen erfolgt dabei jeweils aufgrund der in den Infrarotspektren gefundenen adsorbierten Komplexe.

6.2.1 Wechselwirkung des Croto lactons mit dem Katalysator

Die Untersuchungen zur Wechselwirkung des Croto lactons mit dem Katalysator können in zwei Bereiche unterteilt werden:

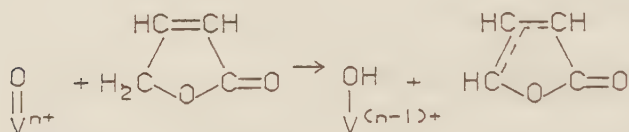
- Adsorption des Croto lactons bei tieferen Temperaturen
- Oxidation bei Temperaturen um 300 °C.

Die Oxidation von Croto lacton um 300 °C wurde bereits in Abschnitt 6.1.6 diskutiert. Die Adsorbatspektren zeigen in diesem Temperaturbereich die Bildung von MSA und Maleat (bei 282 und 323 °C) und bei 282 °C von Furanon. Da diese Adsorbatkomplexe auch in der Adsorption und Oxidation von Furan gefunden wurden, soll ihre Rolle bei der Bildung von MSA dort (Abschn. 6.2.2) diskutiert werden. Hier wird aufgrund der Ergebnisse aus der Adsorption von Croto lacton bei 100 und 130 °C dessen Reaktion unter diesen Bedingungen sowie die Bildung von Furanon diskutiert.

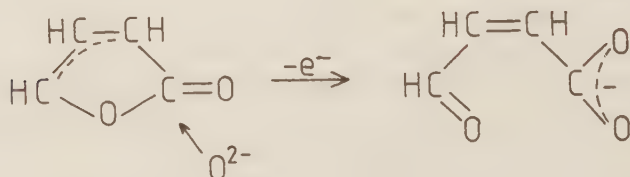
Bei der Adsorption von Croto lacton konnten als adsorbierte Komponenten gefunden werden:

- unverändertes Croto lacton
- Maleinaldehydsäure, wobei die Aldehydgruppe in s-cis und in s-trans-Stellung in unterschiedlichen Bandenlagen adsorbierten; teilweise liegt die Säure als Carboxylat vor
- ein in 5-Position substituiertes 2-(5H)-Furanon
- in geringen Konzentrationen entstand im Laufe der Zeit MSA.

Die Zuordnung der Banden bei 1705 und 1690 cm^{-1} ist bereits in Abschnitt 6.1.3 erläutert. Wegen der schwachen Banden bei 2820 und 2725 cm^{-1} kann auf die Anwesenheit von α , β -ungesättigten Aldehyden geschlossen werden. Eine für dimere Säuren charakteristische Bande um 2650 cm^{-1} konnte nicht gefunden werden, weshalb die Bildung einer α , β -ungesättigten Säure nicht sicher nachgewiesen werden konnte. Da gleichzeitig Carboxylatbanden entstanden, wurde die Bildung von Maleinaldehydcarboxylat angenommen. Seine Bildung läßt sich leicht aus dem bekannten Mechanismus der Adsorption von Propen verstehen. Sowohl im Molekül des Propens als auch im Molekül des Crotonaldehyds befindet sich eine $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ Gruppierung, die im Propen durch zwei Wasserstoffatome abgeschlossen und im Crotonaldehyd durch die Lactongruppe verbunden wird. Analog der von Dent und Kokes formulierten Bildung eines Allylkomplexes (41) kann für die Reaktion des Crotonaldehyds mit Vanadiumoxid formuliert werden:



Dabei werden neben dem Wasserstoff zwei Elektronen des Crotonaldehyds auf den Katalysator übertragen. Ein weiteres Sauerstoffion des Katalysators kann besonders an den Kohlenstoffatomen benachbart der Sauerstoffbrücke addiert werden, die wegen der Sauerstoffsstitution besonders reaktiv sind. Eine Addition an den Carbonylkohlenstoff führt dabei zur Ringspaltung und zur Bildung des Aldehydmalats:

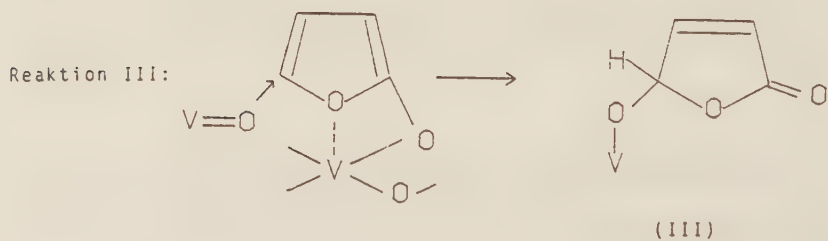
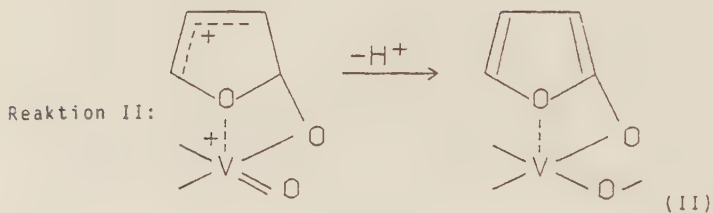
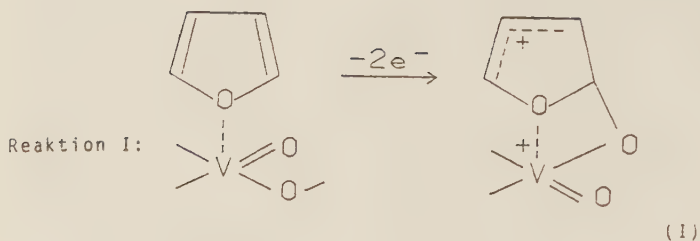


Eine Addition an den allylischen Kohlenstoff würde andererseits zu einem in 5-Position durch den Katalysator substituierten 2-(5H)-Furanon führen. Schroeter et al. (67) stellten eine Reihe solcher Furanone her und gaben die Bandenlagen dieser Verbindungen wieder. Für 5-Hydroxy-2-(5H)-Furanon finden sie Carbonylbanden bei 1795 und 1761 cm^{-1} . Die Aufspaltung in zwei Banden resultiert aus der Nachbarschaft von Lactongruppe und olefinischer Kohlenstoff-Wasserstoffbindung. Im gleichen Wellenzahlbereich absorbieren ebenfalls offenkettige Anhydride, doch weisen diese in der Regel einen Abstand zwischen beiden Banden auf, der größer ist als in diesem Falle. Für Anhydride ist ein Abstand der beiden Banden von ungefähr 60 cm^{-1} typisch (68). Dies läßt eine Unterscheidung des substituierten 2-(5H)-Furanons von einem offenkettigen Anhydrid zu. Als weitere bei der Adsorption des Croto lactons gebildete Komponente kann ein 2-(5H)-Furanon angenommen werden. Eine Unterscheidung, ob die bei hoher Belegung gebildete Komponente mit Absorptionen bei 1795 und 1760 cm^{-1} (Spektrum 8417-6, Abb. 5.8 d) ein Allylkomplex oder ein substituiertes 2-(5H)-Furanon ist, kann mit den gewonnenen Spektren nicht durchgeführt werden. Die Stabilität bei hoher Belegung könnte auf eine Desaktivierung des Kontakts zurückzuführen sein, der durch die hohe Belegung zur Spaltung des Furanrings nicht mehr in der Lage ist.

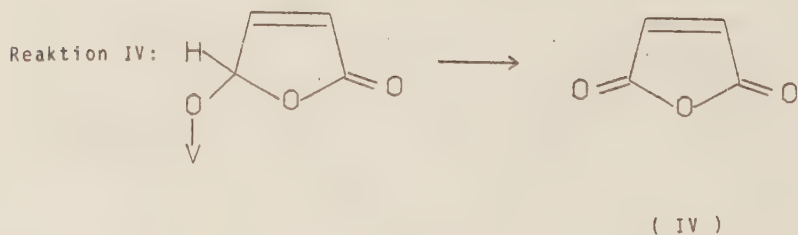
6.2.2 Reaktionsmechanismus der Oxidation von Furan zu MSA

Bei der Adsorption und Oxidation des Furans konnten neben adsorbiertem Furan, Carboxylaten und einem in 2-Position substituierten Furan ein 5-substituiertes 2-(5H)-Furanon als mögliche Vorstufen der Oxidation von Furan zu MSA festgestellt werden.

Die Bildung eines solchen Lactons wird von Weiss (38) beschrieben, indem er ein Wassermolekül an 2-Oxy-Furan angreifen läßt. Denkbar wäre auch der Angriff eines Gittersauerstoffs in 5-Position des Rings analog dem primären Angriff in 2-Position. Die Reaktionsfolge von Furan zu diesem Lacton würde mit Vanadiumoxid folgendermaßen aussehen:



Als Folgereaktion wäre aus dieser adsorbierten Zwischenstufe leicht die Bildung von MSA denkbar:



Es fällt auf, daß die bei 1795 und 1750 - 1760 cm^{-1} bei der Adsorption des Furans gefundenen Banden breiter sind als die Banden, die bei der Adsorption des Croto lactons für 2-Furanon gefunden wurden. Eine Erklärung dafür bietet die Entstehung der Komplexe. Bei der Adsorption des Furans wird in Reaktion III ein Vanadinion mit nicht abgesättigter Koordination gebildet. Die Koordination des Vanadins kann durch Wechselwirkung mit der C=C-Doppelbindung des Lactons abgesättigt werden, die zu einer Verbreiterung der Banden des Lactons führt. Bei Adsorption des Croto lactons bleibt die Koordination des Vanadins dagegen weitestgehend abgesättigt, weshalb hier die Wechselwirkung unterschiedlich ist und eine Verbreiterung der Banden ausbleibt. Eine mögliche Folge dieser Wechselwirkung ist die bei 346 $^{\circ}\text{C}$ und einer Furangasphasenkonzentration von 0.8 mol-% gefundene Bildung eines Anhydridkomplexes, in dem MSA über die C=C-Bindung adsorbiert ist. Der Katalysator verarmt an Sauerstoff und die Koordination des Vanadins wird durch Adsorption des MSA über die C=C-Bindung abgesättigt.

Eine weitere Reaktion, ausgehend von Struktur III, ist die Bildung von Maleinaldehydsäure, wie die Versuche zur Adsorption von Croto lacton gezeigt haben. (Abschnitte 5.4.1 und 6.2.1). Bei niedrigen Katalysatorbelegungen zeigt sich dort, daß die Ringöffnung der Struktur III leicht abläuft und daß die Struktur III dort erst bei hohen Belegungen stabil war. Das entstehende Aldehyd maleat besitzt eine starke Bande bei 1690 cm^{-1} , was eine Erklärung für die bei 105 $^{\circ}\text{C}$ bei 1695 cm^{-1} gefundene Bande ist. Diese ist jedoch nur eine von mehreren möglichen Erklärungen für die Ausbildung dieser Bande, da auch α , β -ungesättigte Carbonsäuren bei dieser Wellenzahl absorbieren und zu erwartende Kontrollbanden zu schwach sind, um endgültige Klarheit hierüber zu verschaffen. Eine weitere mögliche Nebenreaktion wäre die Ringöffnung der Struktur I, die zu Butendial - ebenfalls ein α , β -ungesättigter Aldehyd - führen würde.

6.3 Einfluß der Betriebsbedingungen auf die Adsorbatbildung

Der Einfluß der Temperatur (200 - 286 °C) und Furankonzentration (0.4 - 0.8 mol-%) auf die Adsorbatbildung wurde, in An- und Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoff, ausgehend von Furan im präekatalytischen Bereich untersucht. Da bei den Versuchen unterschiedliche Adsorbatkomplexe gleichzeitig gebildet werden, deren Spektren teilweise stark überlagert sind, kann deren relative Konzentration auf der Kontaktoberfläche durch die Extinktion bei einer bestimmten Wellenzahl nur näherungsweise bestimmt werden. Im folgenden wird dennoch untersucht, inwieweit sich quantitative Beziehungen für diese relativen Konzentrationen finden lassen.

6.3.1 Einfluß der Furanbelegung auf die Adsorbatbildung

Aus dem in 6.2.2 für die Oxidation von Furan zu MSA formulierten Mechanismus ist insbesondere die Abhängigkeit der Menge des gebildeten Furanons von der insgesamt adsorbierten Furanmenge von Interesse. Als Maß dafür bietet sich die Bildung von Furanongruppen in Abhängigkeit von der Belegung des Katalysators mit Furan an. Das Furanon kann als direkte adsorbierte Vorstufe des MSA angesehen werden. MSA kann aus dieser Vorstufe durch Oxidation eines Acetals entstehen.

Da im untersuchten Temperaturbereich nur geringe Mengen an MSA auf dem Katalysator adsorbiert sind, MSA jedoch aus dem Furanon entsteht, sollte zur Bestimmung der bis zu einer bestimmten Zeit gebildeten Furanonmenge die bis dahin, durch weitere Oxidation von Furanon gebildete Menge des MSA berücksichtigt werden. Wegen der geringen Adsorbatkonzentration des MSA soll dessen Desorption als vernachlässigbar gering angesehen werden.

Das adsorbierte 2-Furanon besitzt eine sehr breite Bande um 1795 cm^{-1} , während MSA eine schmale Bande bei 1785 cm^{-1} besitzt. Die Bande der asymmetrischen Anhydridschwingung dürfte aufgrund des Molekülbaus einen ähnlichen Extinktionskoeffizienten wie die Carboxylbande des 2-Furanons besitzen. Da die Furanonbande sehr breit ist, soll die Extinktion bei 1785 cm^{-1} als relatives Maß für die Summe der Adsorbatkonzentrationen beider Komponenten verwendet werden.

Die stärksten Banden des Furans absorbieren um 1580 cm^{-1} . Der gleiche Absorptionsbereich wird auch von Carboxylaten beansprucht. Die Adsorbatspektren zeigen bei 200 °C noch teilweise die Einzelmaxima der Banden des primären Furankomplexes, während diese Banden bei höheren Temperaturen und höheren Belegungen überlappen und ihre Maxima nicht mehr einzeln erkennbar sind. Die Oxidation des Furanadsorbats bei 200 °C zeigt (Abb. 5.20 c, Spektrum 8292-5), daß auch bei einem Verwaschen der Banden das Adsorbat noch zum großen Teil aus dem primär gebildeten Furankomplex (Banden bei 1590, 1570, 1490, 1455 und 1395 cm^{-1}) besteht. Daneben besteht das Adsorbat, wie Komplementspektren zeigen (Abb. 5.17 b, 5.18 b, 5.22 b), zu einem weiteren großen Anteil aus dem 2-Oxy-Furan-Komplex.

Nimmt man die in 6.2.2 formulierten Furankomplexe (I und II) als Strukturen der adsorbierten Komplexe an, so sollten beide Furankomplexe wegen der ähnlichen Struktur auch Extinktionskoeffizienten von annähernd gleicher Größe besitzen. Trotz einer möglichen Störung durch Carboxylate ist es jedoch möglich, die Beladung des Katalysators mit Furan näherungsweise durch die Extinktion der Adsorbatbanden zu beschreiben. Die Extinktion bei 1580 cm^{-1} dient dabei als relatives Maß für die Summe der Konzentrationen beider Furankomplexe (I und II). Als relatives Selektivitätsmaß zur Bildung des Furanons (III) und des MSA (IV) bei der Adsorption gegenüber der Furanadsorption kann näherungsweise das Extinktionsverhältnis von 1785 und 1580 cm^{-1} verwendet werden. In Abbildung 6.1 ist dieses Verhältnis gegen die Extinktion bei 1580 cm^{-1} als Maß für die Beladung des Katalysators mit Furan aufgetragen. Berücksichtigt wurden in dieser Abbildung alle Spektren, in denen im Wellenzahlbereich

von 1785 - 1795 cm^{-1} eine Bande sichtbar ist (Werte siehe Tab. 5.13 - 5.18). Spektren, die in diesem Wellenzahlbereich nur eine Schulter aufweisen, wurden nicht berücksichtigt. Die dargestellten Werte wurden zwischen 130 und 286 °C bei unterschiedlichen Bedingungen jeweils in Anwesenheit von Furan in der Gasphase erhalten. Die Auftragung gibt für den Temperaturbereich von 200 bis 286 °C annähernd eine Gerade durch den Ursprung, während die bei 130 °C erhaltenen Werte etwas unterhalb der Geraden liegen. Die bei 200 °C mit Sauerstoff in der Gasphase nach unterbrochener Adsorbatzugabe erhaltenen Werte liegen teilweise etwas oberhalb der Geraden. Der bei höchster Furanbelegung bei diesem Versuch erhaltene Wert unterscheidet sich jedoch nur wenig von dem Wert, der in einem weiteren Versuch bei dieser Bedingung bei etwas höherer Furangasphasenkonzentration (0.8 gegenüber 0.6 mol-%) erhalten wurde. Die Unterbrechung der Furanzugabe hat auf das Extinktionsverhältnis bei höheren Adsorbatkonzentrationen nur geringen Einfluß, während bei niedrigeren Belegungen ein etwas zu hoher Wert erhalten wird.

Die Bedeutung des geschilderten Zusammenhangs zwischen den Extinktionen wird aus dem im nachfolgenden aufgestellten kinetischen Ansatz für den in 6.2.2 vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus deutlich. Dort wurde angenommen, daß Furan zunächst mit einem Sauerstoffion des Katalysators in Wechselwirkung tritt und einen Adsorbatkomplex bildet. Unter Abspaltung eines Protons wird ein weiterer Furankomplex gebildet. An diesen erfolgt ein weiterer Angriff durch den Gittersauerstoff unter Bildung des Furanons. Es soll dabei angenommen werden, daß der Angriff des Gittersauerstoffs an beiden Furankomplexen stattfinden kann. Für die Adsorbatbildung gilt dann:

$$(dC_{\text{ads}}/dt) = k_1 C_0$$

(C_{ads} =Summe der Adsorbatkonzentrationen von I, II, III und IV, t =Zeit, k_1 =Konstante, C_0 =Oberflächenkonzentration des für die Reaktion zur Verfügung stehenden Sauerstoffs)

Das Adsorbat setzt sich aus Furan und Furanon zusammen. Für die Bildung des adsorbierten Furans gilt:

$$(dC_F/dt) = k_1 C_0 - k_2 C_0 C_F$$

(C_F =Adsorbatkonzentration von I und II, k_2 =Konstante)

Für die Konzentration des Furanons gilt:

$$(dC_{F0}/dt) = k_2 C_0 C_F$$

(C_{F0} =Summe der Adsorbatkonzentrationen von III und IV)

Es wird angenommen, daß die Abreaktion der Furankomplexe I und II zum Komplex III und MSA (IV) weitaus langsamer verläuft als die Bildung der Furankomplexe. Als Näherung gilt dann:

$$(dC_F/dt) \approx k_1 C_0$$

und damit:

$$\frac{(dC_{F0}/dt)}{(dC_F/dt)} = (dC_{F0}/dC_F) \approx k_2 C_F / k_1$$

bzw.

$$dC_{F0} \approx (k_2/k_1) C_F dC_F$$

Die Integration von $C_F = 0$ bis $C_F = C_F$ ergibt dann:

$$C_{F0} \approx 0,5 (k_2/k_1) (C_F)^2$$

und

$$C_{F0}/C_F \approx 0,5 (k_2/k_1) C_F$$

Das Konzentrationsverhältnis von adsorbiertem Furanon zu adsorbiertem Furan aufgetragen gegen die Konzentration des adsorbierten Furans ergibt also näherungsweise eine Gerade durch den Ursprung. Da die Extinktionen - die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes vorausgesetzt - den Konzentrationen proportional sind, ergibt für diesen Fall die Auftragung des Verhältnisses der Extinktion des Furanon bei 1785 cm^{-1} zur Extinktion des Furans bei 1580 cm^{-1} gegen die Extinktion bei 1580 cm^{-1} eine Gerade durch den Ursprung.

Die Extinktion bei 1580 cm^{-1} stellt das relative Maß für die Summe der Konzentrationen von zwei Komponenten, nämlich dem primär gebildeten Furankomplex, dessen Banden bei tieferen Temperaturen einzeln erkennbar sind, und dem sekundären 2-Oxyfuran-Komplex, der bei höheren Temperaturen zu einem Verwaschen der Banden führt. Beide Komplexe liegen in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen vor, doch ist die Selektivität von Furanon und MSA zu den beiden Furankomplexen gegen dieses Verhältnis unempfindlich. Dies bedeutet, daß der Oxidationsschritt vom adsorbierten Furan zum Furanon offensichtlich an beiden Komplexen des Furans stattfinden kann. Die Abspaltung des Wasserstoffs des ersten Komplexes ist offensichtlich nicht Voraussetzung für den folgenden Oxidationsschritt. Wasserstoffabspaltung und zweiter Oxidationsschritt können also auch in vertauschter Reihenfolge stattfinden.

Die bei 130°C erhaltenen Selektivitätswerte liegen unterhalb der bei höheren Temperaturen erhaltenen Werte. Bei diesem Versuch war die Furankonzentration besonders hoch gegenüber den anderen Versuchen ($2.0\text{ mol-\%}$ gegenüber $0.4 - 0.8\text{ mol-\%}$). Dies kann dazu führen, daß bereits sehr früh ein hoher Sauerstoffverbrauch auf der Kontaktfläche stattfindet und eine hohe Belegung den zweiten Oxidationsschritt inhibiert. Da eine stärkere Wechselwirkung des Furans erst oberhalb ca. 100°C stattfindet (73), könnte die hohe Belegung bei niedriger Temperatur zu einer besonders drastischen Verminderung der Adsorptions- und Oxidationszentren führen und eine weitere Oxidation der Furankomplexe verhindern.

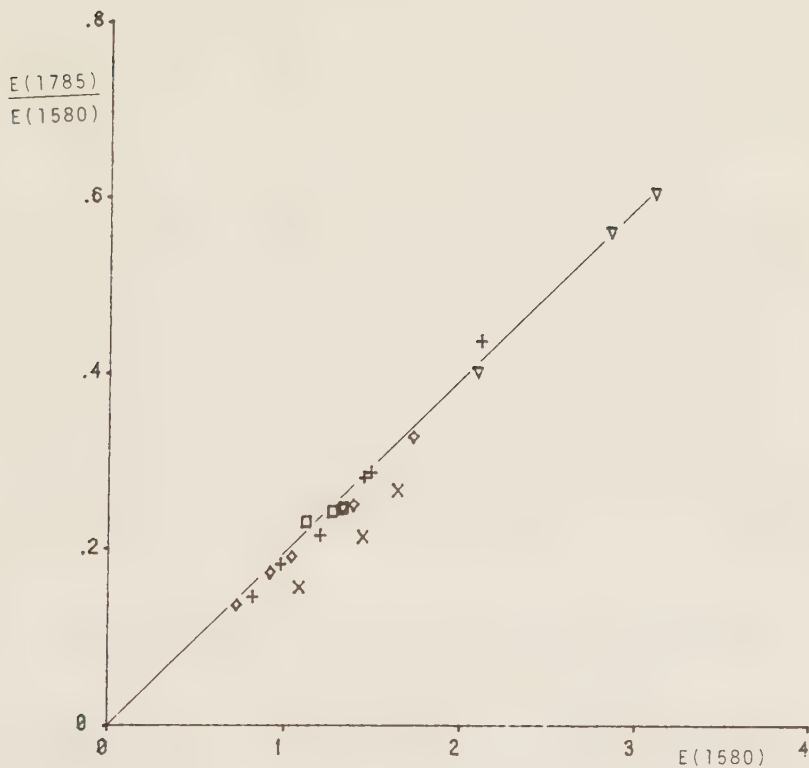


Abb. 6.1: Auftragung des Extinktionsverhältnisses von 1785 zu 1580 cm^{-1} ($E(1785)/E(1580)$) gegen die Extinktion bei 1580 cm^{-1} ($E(1580)$)

Zeichen	T/°C	$C_F/\text{mol-\%}$	$C_{O_2}/\text{mol-\%}$
□	200-203	0,6-0,8	20
◇	200	0,8	0
▽	278	0,8	20
+	286	0,4	0
x	130	2,0	0

die Linearität der Auftragung bedeutet, daß Carboxylate, die bei gleicher Wellenzahl wie Furan absorbieren, entweder in sehr kleiner Konzentration entstehen oder daß deren Konzentration linear mit der Furankonzentration zusammenhängt. Da diese Beziehung nicht für Spektren gilt, die nach dem Ende der Adsorbatzugabe registriert wurden, kann ein Gleichgewicht zwischen Furan und Furanon ausgeschlossen werden.

Das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ist unabhängig von der Gasphasenkonzentration des Sauerstoffs und des Furans sowie unabhängig von der Temperatur. Beide Reaktionen besitzen also annähernd die gleiche Aktivierungsenergie. Dies ist ein Hinweis, daß in beiden Reaktionen die Addition von Sauerstoff durch die gleiche Sauerstoffspezies erfolgt. Eine Addition von Wasser an den Furankomplex zur Bildung des Furanons ist daher unwahrscheinlich. Da diese Addition auch in Abwesenheit von Sauerstoff in der Gasphase stattfindet, sollte die reaktive Sauerstoffspezies der Gittersauerstoff des Katalysators sein. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei jeweils die Aktivierung des Sauerstoffs.

6.3.2 Einfluß der Temperatur auf die Adsorption des Furans

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, sind die Verhältnisse der Adsorbatkonzentrationen (Furanon und MSA gegenüber primärem Furankomplex und 2-Oxyfuran) während der Adsorbatbildung im mittleren Temperaturbereich (200 - 286 °C) überwiegend von der Belegung abhängig. Eine andere Abhängigkeit der Adsorbatbildung ergibt sich im Bereich zwischen 100 und 130 °C. Bei tieferen Temperaturen (100 und 114 °C) wird die Bildung von Furanon sowie der

α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen mit einer Bande bei 1695 cm^{-1} lediglich in der Anfangsphase der Adsorption gefunden. Mit zunehmender Belegung wird, wie die Komplementspektren (z.B. 8105-3) zeigen, offensichtlich nur noch der primäre Adsorptionskomplex des Furans gebildet. Nach dem Abstellen der Furanzufuhr und Umstellung

auf einen unbeladenen Trägergasstrom zeigen die Furanbanden eine Verbreiterung, die auf eine Bildung von Wasser oder möglicherweise auf die Bildung des sekundären Furankomplexes zurückzuführen ist.

Bei 130 °C wird jedoch im Laufe der Adsorption in hohem Maße auch Furanon neben den Furankomplexen gebildet, wobei die Furanonkonzentration stetig zunimmt.

Ab 200 °C bis 286 °C kann die Bildung von MSA in geringen Mengen beobachtet werden, während vom Furan offensichtlich der primäre und der sekundäre Adsorptionskomplex nebeneinander entstehen. Die Absorption um 1790 cm^{-1} wird jedoch während der Adsorbatzugabe überwiegend von dem adsorbierten 2-Furanon hervorgerufen. Im Stickstoffstrom wird das Furanadsorbat nach der Furanwegnahme nicht erkennbar (bis 200 °C) oder nur geringfügig (286 °C) verändert, während die Zugabe von gasförmigem Sauerstoff die langsame Bildung von MSA ermöglicht. Hierzu soll in Abschnitt 6.3.3 näher Stellung genommen werden. Bei 350 °C wird bereits überwiegend MSA gebildet, so daß Furan, das offenbar schnell weiterreagiert, nur in geringen Konzentrationen vorliegt. Der Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen gefundenen adsorbierten Komplexe zeigt, daß die Reaktion von Furan mit zunehmender Temperatur immer schneller zum Endprodukt MSA abläuft.

6.3.3 Einfluß von gasförmigem Sauerstoff und der Furangasphasenkonzentration auf die Adsorbatbildung

In Abschnitt 6.3.1 wurde gezeigt, daß das Verhältnis zwischen gebildetem Furanon und adsorbiertem Furan bei der Adsorption des Furans, d.h. während des Überleitens von Furan über den Katalysator, unabhängig von der Anwesenheit von gasförmigem Sauerstoff ist. Sowohl bei 200 °C als auch bei 278 bzw. 286 °C liegen die Punkte auf einer Gerade. Die Versuche zeigen jedoch einen Einfluß von gasförmigem Sauerstoff auf die Adsorption von Furan bei 200 °C. In Anwesenheit von gasförmigem Sauerstoff wurde bei 1585 cm^{-1} eine Ex-

tinktion von 1.33 in 0.5 h erreicht (Spektrum 8292-1) , während zur Erreichung einer Extinktion von 1.2 in Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoff 2.9 h benötigt werden (Spektrum 8274-1); d.h., daß die Anwesenheit von gasförmigem Sauerstoff die Oberflächenreaktion des Furans beschleunigt.

Bei 286 bzw. 278 °C ist durch den Sauerstoff ebenfalls eine Beschleunigung der Adsorbatbildung festzustellen. So wird bei 286 °C mit Stickstoff als Trägergas und einer Furankonzentration von 0.4 % bei 1585 cm⁻¹ nach 22.6 h eine Extinktion von 2.62 erreicht, während bei 278 °C in Anwesenheit von gasförmigem Sauerstoff bei einer Konzentration des Furans von 0.8 % bereits nach 2.2 h eine Extinktion von 2.86 bei 1585 cm⁻¹ erreicht wird. Die große Beschleunigung der Adsorbatbildung ist jedoch auch durch die unterschiedliche Furangasphasenkonzentration bedingt, wie die Versuche bei 200 °C zeigen (Spektrum 832F-1 mit Sauerstoff, Furankonzentration = 0.6 %, E(1585) = 1.27 nach 14.1 h mit 4 h Unterbrechung; Spektrum 8292-1 mit Sauerstoff, Furankonzentration = 0.8 %, E(1585) = 1.33 nach 0.5 h). Die Adsorbatbildung des Furans wird also sowohl durch eine Erhöhung der Furankonzentration als auch durch eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration beschleunigt. Gleichzeitig wird jedoch auch die Bildung des Furanons beschleunigt. Die Selektivität der Adsorbatbildung wird also nicht beeinflusst. Dies bedeutet, daß sowohl die Bildung der Furankomplexe als auch die Bildung des Furanons durch die gleiche Sauerstoffspezies erfolgt. Da die Bildung des Furankomplexes und des Furanons auch in Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoff erfolgt, kann der Gittersauerstoff als oxidierende Sauerstoffspezies angenommen werden. Die Beschleunigung der Adsorbatbildung ist offensichtlich auf eine Reoxidation des Katalysators zurückzuführen. Dies wird auch bei der Weiterreaktion des Furanadsorbats nach dem Umschalten auf einen unbeladenen Trägergasstrom deutlich. Während bei der Verwendung von Stickstoff als Trägergas nur sehr wenig Adsorbat umgesetzt wird, erfolgt in Gegenwart sauerstoffhaltigen Trägergases eine Weiteroxidation des Adsorbats. Die Oxidation ist je-

doch sowohl bei 200 als auch bei 278 °C so langsam, daß eine direkte Wechselwirkung zwischen gasförmigem Sauerstoff und Adsorbat ausgeschlossen werden kann. Vielmehr dürfte auch hier der Katalysator als Sauerstoffüberträger in die Oxidation des Adsorbats eingebunden sein.

6.4 Halbquantitative Bestimmungen von Adsorbatkonzentrationen mittels Infrarotspektroskopie

In Abschnitt 6.3.1 wurde gezeigt, wie durch den Vergleich der charakteristischen Extinktionen unterschiedlicher Adsorbatkomplexe Rückschlüsse auf deren relative Konzentrationsverhältnisse und damit deren Rolle in einer Reaktionsfolge möglich sind. Aus den Extinktionen ist jedoch nicht die absolute Adsorbatkonzentration auf der Katalysatoroberfläche bestimmbar, da die Extinktionskoeffizienten im adsorbierten Zustand nicht bekannt sind. Weinstrauch (74) verwendet zur Bestimmung der Oberflächenkonzentration von adsorbiertem Benzol dessen Extinktionskoeffizienten im flüssigen Zustand, doch ist auf diesem Wege nur eine Abschätzung möglich, da die Extinktionskoeffizienten durch die Adsorption verändert werden können.

In Abschnitt 3.6 und 3.7 wurden zwei Anwendungsmöglichkeiten hergeleitet, wie auch aus halbquantitativen Beziehungen Aussagen über die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens getroffen werden können. Hierauf wird für die untersuchten Adsorptionsvorgänge im folgenden eingegangen.

6.4.1 Abschätzung der an der Bildung einer adsorbierten Komponente beteiligten Oberflächenplätze

In Abschnitt 5.4.3 wurde die Bildung von Carboxylat auf der Katalysatoroberfläche mit der Zeit verfolgt und versucht, durch eine An-

passung der Ordnung in Bezug auf die freien Oberflächenplätze, die an der Bildung der Komponente beteiligten Oberflächenplätze zu bestimmen.

Als Maß für die relative Konzentration wurde die Extinktion im Bandenmaximum um die intensivsten Banden bei 1575 und 1465 cm^{-1} gewählt. Die Anpassung ergab für beide Wellenzahlen unterschiedliche Ordnungen in den noch freien Oberflächenplätzen. Für die Extinktion bei 1575 cm^{-1} wurde eine Ordnung von 4 und für 1465 cm^{-1} eine Ordnung von 3 erhalten. Die Summe der Abweichungsquadrate zwischen gemessenen und berechneten Extinktionswerten unterscheiden sich in beiden Fällen jedoch nicht soweit, daß in einer der beiden Wellenzahlen die Ordnung 3 oder 4 ausgeschlossen werden kann (Vergl. Abb. 6.2). Die Summen der Abweichungsquadrate in beiden Wellenzahlen für eine Reaktion dritter (1.2×10^{-4}) und vierter Ordnung (1.3×10^{-4}) sind ungefähr gleich groß.

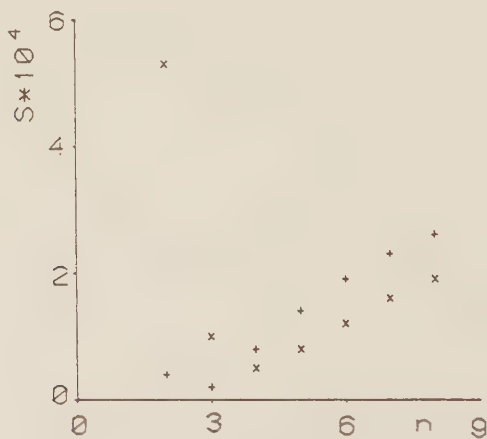
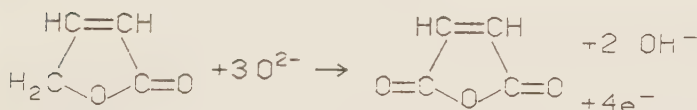


Abb. 6.2: Auftragung der Summe der Abweichungsquadrate zwischen den gemessenen Extinktionen und den Anpassungen der Ordnung n für 1575 (x) und 1465 (+) cm^{-1} .

Eine der Voraussetzungen bei der Herleitung der Gleichung für die Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit war, daß die gebildeten Oberflächenkomplexe nicht desorbieren. Eine Desorption führt jedoch zu einer stärkeren Krümmung der Extinktions-Zeit-Kurve und damit, wenn sie nicht berücksichtigt wird, formal zu einer Erhöhung der Ordnung. Die Ordnung von 3 erscheint daher wahrscheinlicher als 4, was bedeutet, daß an der Bildung eines Carboxylats drei Oberflächenplätze beteiligt sind. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre der Verbrauch von Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche, da für die Oxidation von Crotonlacton zu MSA maximal drei Sauerstoffionen, eines zum Einbau in das Molekül und zwei zur Aufnahme des Wasserstoffs benötigt werden:



6.4.2 Bestimmung von Adsorptionswärmen mittels Infrarotspektroskopie

In Abschnitt 3.7 wurde eine Auswertemethode zur Bestimmung von Adsorptionswärmen adsorbierter Komponenten hergeleitet. Da zur Bestimmung von Adsorptionswärmen nur die Temperaturabhängigkeit des natürlichen Logarithmus der Belegung, nicht jedoch die absolute Oberflächenkonzentration bekannt sein muß, kann anstelle der absoluten Konzentration auch die ihr proportionale Extinktion als Konzentrationsmaß verwendet werden. Um einen Einfluß anderer Adsorbatkomplexe auf das Ergebnis auszuschließen, ist eine möglichst isoliert stehende Bande zu wählen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Belegung des Katalysators mit MSA bzw. der Intensität der symmetrischen Anhydridbande des adsorbierten MSA konnte dessen Adsorptionswärme über einen weiten Temperaturbereich von 100 bis 300 °C bestimmt werden. Es wurde ein Wert von 42,7 kJ/mol erhalten. Der Wert stimmt mit der Adsorptionswärme überein, die für MSA an einem V₂O₅/P₂O₅/Al₂O₃-Kontakt mit einem V₂O₅/P₂O₅-Gehalt von 33 % gaschromatographisch erhalten wurde (73). In einem Beispiel der Bestimmung der Adsorptionswärme von Methylcyclopentan an einem mit 10 % V₂O₅/P₂O₅ imprägnierten Kontakt konnte die Vergleichbarkeit beider Bestimmungsmethoden dargestellt werden (75). Die Infrarotspektroskopie erlaubt es, die Adsorptionswärme, die ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens darstellt, auch bei gleichzeitiger Ausbildung unterschiedlicher Adsorptionskomplexe für einzelne Komplexe getrennt zu bestimmen.

Mittels der gaschromatographischen Methode sind lediglich physisorbierte Komponenten zu erfassen. Die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens ist nur sehr schwach und sollte nur geringe Veränderungen im Spektrum des Adsorbats hervorrufen. Dies wird auch bei der Adsorption des MSA deutlich. Die Bande bei 1856 cm⁻¹ wurde wegen der Temperaturabhängigkeit ihrer Intensität zusammen mit Banden bei 1780 und 1280 cm⁻¹ mit Schultern bei 1800 und 1760 cm⁻¹ einer Komponente zugeordnet. Die Bandenlagen stimmen annähernd mit Bandenlagen von nicht adsorbiertem MSA überein (1855, 1780 und 1266 in (18)). Die Struktur des physisorbierten MSA wird also durch die Adsorption nur geringfügig verändert.

Sowohl der Vergleich der auf unterschiedlichen Wegen ermittelten Adsorptionswärmen als auch der Vergleich der Spektren von adsorbiertem und nicht adsorbiertem MSA kommen also zu dem Ergebnis, daß die Banden bei 1856, 1780 und 1280 cm⁻¹ von MSA hervorgerufen werden, das nur physisorbiert ist.

5.5 Schlussfolgerungen

6.5.1 Allgemeines

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß mit Hilfe einer rechnerischen Kompensation von spektralen Anteilen von Infrarotspektren auch bei weitgehender Überlagerung der Spektren einzelner Komponenten weitreichende Einblicke in das Geschehen auf der Katalysatoroberfläche während des Ablaufs heterogen katalysierter Reaktionen gewonnen werden können. Die Methode ermöglicht insbesondere die Verfolgung der Adsorbatentwicklung mit der Zeit. Ein Vergleich verschiedener Differenzspektren, die die Adsorbatentwicklung über unterschiedliche Zeiträume beschreiben, zeigt, inwieweit sich die Adsorbatszusammensetzung mit der Zeit verändert. Beispielsweise zeigen Komplementspektren, die die Veränderungen des Adsorbats über einen längeren Zeitraum wiedergeben, bei der Oxidation des Butens und des Furans, daß die bei höheren Belegungen gebildeten Adsorbatkomplexe mit starken Absorptionen um 1580 cm^{-1} Banden bei ca. 1620 und 1550 cm^{-1} aufweisen. Dies ist aus den Adsorbatspektren selbst nicht ersichtlich.

Die auf gleiche Weise wie die Differenzspektren ermittelten Adsorbatspektren erlauben eine relativ genaue Bestimmung von Extinktionen des gebildeten Adsorbats, da in ihnen in der Regel die Grundlinie konstant ist.

Für einzelne Adsorbatkomplexe gibt es Wellenzahlen, bei denen ihr Spektrum wenig durch das Spektrum anderer Komplexe überlagert ist. Aus der Extinktion in diesen charakteristischen Wellenzahlen kann näherungsweise die relative Konzentration dieser Adsorbatkomplexe auch bei Ausbildung weiterer Komponenten auf der Adsorbensoberfläche bestimmt werden. Bei isolierten Banden ist auf diesem Wege die relative Oberflächenbelegung sehr genau bestimmbar.

die hieraus resultierenden Möglichkeiten wurden in dieser Arbeit mit unterschiedlichen Zielen eingesetzt:

- Aufklärung der Reaktionsfolge vom Furan zum Furanon und MSA, wobei in einem Reaktionssystem, in dem Furan adsorbierte und reagierte, die Reaktionsprodukte aber nur in geringem Maße desorbierten, halbquantitative Zusammenhänge zwischen einzelnen Adsorbatkonzentrationen gefunden wurden. Während aus den Spektren der beteiligten Komponenten Rückschlüsse auf deren Struktur möglich sind, kann aus den Bandenintensitäten die Rolle der einzelnen Komponenten in der Reaktion hergeleitet werden.
- Aus Extinktions-Zeit-Kurven von Maleatbanden bei der Oxidation von Croto lacton wurde die Anzahl der an der Bildung dieser Komponente beteiligten Oberflächenplätze abgeschätzt.
- Aus der Temperaturabhängigkeit der Extinktion der asymmetrischen Anhydridbande des physisorbierten MSA konnte dessen Adsorptionswärme bestimmt werden. Dessen Spektrum zeigt, daß durch die Adsorption die Struktur des MSA nicht erkennbar verändert wird.

In allen genannten Beispielen war die Kenntnis der relativen Oberflächenkonzentrationen bzw. der ihnen proportionalen Extinktionen ausreichend. Die absoluten Konzentrationen waren jeweils nicht bekannt.

6.5.2 Mechanismus der Oxidation von Furan zu MSA

Die Untersuchungen zeigten, daß Furan, das der letzte bekannte Vorläufer des MSA in der Gasphase ist, durch eine Reaktionsfolge zu MSA oxidiert wird, wobei auf der Katalysatoroberfläche mehrere Adsorbatkomplexe gebildet werden. Über einen primären Adsorptionskomplex, der in 2-Position mit dem Katalysator in Wechselwirkung tritt, wird zunächst 2-Oxyfuran und daraus ein 2-Furanon gebildet, das weiter zu MSA oxidiert wird. Die Reaktionsfolge gibt Abb. 6.2 wieder. Die Oxidation erfolgt durch den Gittersauerstoff.

Crotolacton bildet durch Abstraktion eines allylischen Wasserstoffs ebenfalls ein 2-Furanon, das weiter zu MSA reagiert.

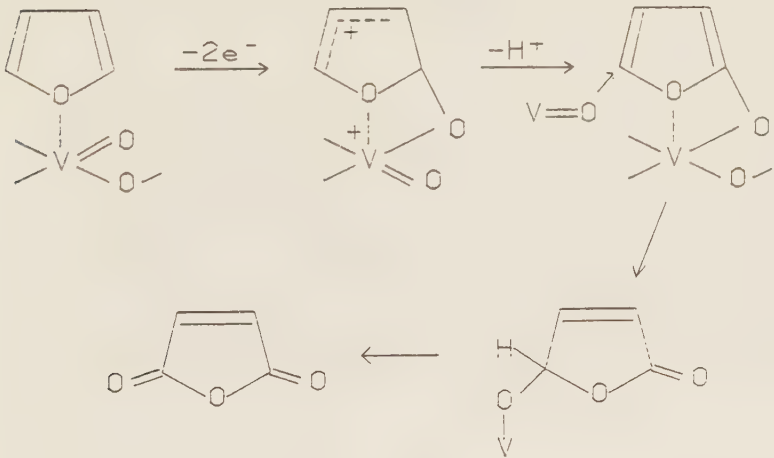


Abb. 6.2: Mechanismus der Oxidation von Furan zu MSA

6.5.3 Ausblick

Durch die bei der Adsorbatbildung des Furans zwischen 200 und 286 °C ermittelten Kenntnisse über den Mechanismus der Oxidation des Furans zum Furanon und MSA ist es möglich, solche Untersuchungen auf offene Reaktionssysteme, in denen eine kontinuierliche Adsorption der Edukte und Desorption der Produkte erfolgt, auszudehnen.

Bei der Aufstellung kinetischer Ansätze für heterogen katalysierte Reaktionen werden häufig Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte eingeführt (vergl. z.B. (30,31) für die Butenoxidation zu MSA). Der in dieser Arbeit gewählte Aufbau erlaubt auch in reaktiven Systemen die Bestimmung der relativen Oberflächenbelegung. Dadurch wird zum einen die Bestimmbarkeit der Adsorptionskonstanten verbessert, zum anderen können aus der Kenntnis von Adsorptionskon-

stanten und Gasphasenkonzentration, aus denen Adsorbatkonzentrationen berechnet werden können, im Zusammenhang mit den Adsorbatspektren Extinktionskoeffizienten der adsorbierten Komplexe abgeschätzt werden.

Dies ist bspw. bei der Adsorption und Reaktion des Furans von Interesse. Hier bilden sich auf der Katalysatoroberfläche zwei unterschiedliche Komplexe, die offensichtlich beide Vorläufer des Furanons und des MSA sind. Die Weiterreaktion beider Komplexe ist wegen der mangelnden Kenntnis über deren Absolutkonzentration sowie über eventuell ablaufende Nebenreaktionen nicht vollständig interpretierbar. Deren Kenntnis sollte es jedoch ermöglichen, die genaue Rolle beider Komplexe bei der Oxidation von Furan zu MSA als einem Teilschritt der Reaktion des Butens zu MSA zu beurteilen.

7. VERZEICHNISSE

7.1 Literaturverzeichnis

- 1 H.Haase, Chem. Ing. Techn. 44, 80 (1972)
- 2 G.Wurzbacher, ibid. 45, 1297 (1973)
- 3 U.J.Hucknall, "Selective Oxidation of Hydrocarbons", London, New York 1974
- 4 I.C.I. Ltd., Neth. Appl. 6 514 701 (1966)
- 5 J.Haber, Z. Chem. 13, 241 (1973)
- 6 M.Nakamura, K.Kawai und Y.Fujikawa, J. Catal. 34, 345 (1974)
- 7 R.Fricke, H.-G.Jerschewitz, G.Lischke und G.Ohlmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 448, 23 (1979)
- 8 S.V.Gerei, E.V.Rozhkova und Ya.B.Gorokhovatskii, J. Catal. 28, 341 (1973)
- 9 E.V.Rozhkova, S.V.Gerei und Ya.B.Gorokhovatskii, ibid. 29, 1 (1973)
- 10 E.V.Rozhkova, S.V.Gerei und Ya.B.Gorokhovatskii, Kinet. Katal. 15, 694 (1974)
- 11 Ya.B.Gorokhovatskii, Z. Chem. 16, 41 (1976)
- 12 I.Jovel und M.V.Snimanskaya, React. Kinet. Katal. Letters 12, 171 (1979)
- 13 J.Rivasseau, P.Canesson und M.Blanchard, J. Phys. Chem. 84, 2791 (1980)
- 14 L.H.Little, "Infrared Spectra of Adsorbed Species", London 1966
- 15 R.F.Willis, "Vibrational Spectroscopy of Adsorbates", Berlin, Heidelberg, New York, 1980
- 16 H.Günzler und H.Böck, "IR-Spektroskopie / Eine Einführung", Weinheim 1975
- 17 G.Kobrich in "Handbuch der Infrarot-Spektroskopie", Weinheim 1975, Herausgeber H.Volkmann
- 18 P.Mirone und P.Chioboli, Spectrochim. Acta 18, 1425 (1962)

- 19 A.M.Buswell, K.Krebs und W.H.Rodebush, J. Am. Chem. Soc.
59, 2603 (1937)
- 20 N.G.Yaroslavsky und A.N.Terenin, Dokl. Akad. Nauk. SSSR
66, 885 (1949)
- 21 R.P.Eischens, W.A.Pliskin und S.A. Francis, J. Chem. Phys.
22, 1786 (1954)
- 22 R.P.Eischens, S.A. Francis und W.A.Pliskin, J. Phys. Chem.
60, 194 (1956)
- 23 R.P.Eischens, Z. f. Elektrochem. 60, 782 (1956)
- 24 W.A.Pliskin und R.P.Eischens, J. Chem. Phys. 24, 482 (1956)
- 25 C.F.Cullis, Ind. Eng. Chem. 59(12), 18 (1967)
- 26 G.K.Boreskov, Kinet. Katal. 14, 7 (1973), Engl. S. 2
- 27 R.H.Bretton, S.W.Wan und B.F.Dodge,
ibid. 44, 594 (1952)
- 28 P.Mars und U.W. van Krevelen, Spec. Suppl. Chem.
Eng. Sci. 4, 41 (1954)
- 29 P.H.Calderbank, K.Chandrasekharan und C.Fumagalli,
Chem. Eng. Sci. 32, 1435 (1977)
- 30 M.Ai, Bull. Soc. Chim. France 1970, 2775 (1970)
- 31 M.Ai, ibid. 1970, 2784 (1970)
- 32 J.C.Uelgrange und M.Blanchard, ibid. 1971, 1093 (1971)
- 33 B. Müller, Dissertation, Bochum 1981
- 34 Le Duy Duc, z.Z. 1fd. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum
- 35 R.J.Samson und U.Schooter, Oxid. Combust. Rev.
1, 225 (1965)
- 36 V.I.Ostroushko, Yu.U.Kernos, S.U.Saratowa und
B.L.Moldavskii, Neftechimiya 9, 886 (1969)
- 37 V.I.Ostroushko, Yu.U.Kernos und I.I.Joffe,
ibid. 11, 693 (1971)
- 38 F.Weiss in "Chemical and Physical Aspects of Catalytic
Oxidation", Paris 1979, Herausgeber J.L.Portefaix,
F.Figueras
- 39 U.R.Burfield, J. Organomet. Chem. 150, 321 (1978)

- 40 H.-H.Perkampus, "Wechselwirkung von π -Elektronensystemen
mit Metallhalogeniden", Berlin, Heidelberg, New York 1973
- 41 A.L.Dent und R.J.Kokes, J. Am. Chem. Soc.
92, 6718 (1970)
- 42 L.J.Bellamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konsti-
tution", 2. Auflage, Darmstadt 1966
- 43 D.N.Sathyanarayana und C.C.Patel, Bull. Chem. Soc.
Japan 40, 794 (1967)
- 44 Infrared-spektral data published by the American Petroleum
Institute, Research Project 44, in UMS-Kartei, Spektrum
Nr. 1625
- 45 R.Necke, Collection of the Institute of Physical Chemistry,
University of Freiburg, in UMS-Kartei, Spektrum Nr. 5171
- 46 K.D.Ledwoch, Collection of Rheinpreussen AG, Homberg, in
UMS-Kartei, Spektrum Nr. 3607
- 47 M.Rico, M.Barrachina und J.M.Orzo, J. Mol. Spectros.
24, 133 (1967)
- 48 R.J.D.Smith und R.N.Jones, Canad. J. Chem. 37, 2092 (1959)
- 49 R.N.Jones, C.L.Angell, T.Ito und R.J.D.Smith,
Canad. J. Chem. 37, 2007 (1959)
- 50 J.Pitha und R.N.Jones, Canad. Nat. Res. Council Bull.
13, Ottawa 1963
- 51 H.Volkman, "Handbuch der Infrarotspektroskopie",
Weinheim 1975
- 52 D.Bianchi, G.Pajunk und S.J.Teichner, C.R.Acad.Sc.,
Paris, Serie C, 103 (1976)
- 53 E.Gallei und H.Stolz, Appl. Spectrosc. 28, 430 (1974)
- 54 Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, II. Erg.,
Bd. IX, S. 586, Stichwort "Phthalsäuredibutylester"
- 55 R.O.Kerr, US. 3 156 707 (1964)
- 56 H.Knözinger, Catal. Rev. 17, 31 (1978)
- 57 K.Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and
Coordination Compounds", 3. Ausgabe, New York 1978

- 58 S.A.Francis, J.Chem. Phys. 18, 861 (1950)
- 59 H.Förster und R. Seelemann, J. Chem. Soc., Faraday I 74, 1435 (1978)
- 60 H.W.Quinn, J.S.McIntyre und D.J.Peterson, Canad. J.Chem. 43, 2896 (1965)
- 61 M.St.C.Fleet, Spectrochim. Acta 18, 1537 (1962)
- 62 K.V.Krishnamurty und G.M.Harris, Chem. Rev. 61, 213 (1961)
- 63 M.J.Quagliano, Spectrochim. Acta 9, 51 (1957)
- 64 U.N.Sathyanarayana und V.V. Savant, Z. Anorg. Allg. Chemie 385, 329 (1971)
- 65 K.Nakamoto, Y.A. Sarma und G.T.Behnke, J. Chem. Phys. 42, 1662 (1965)
- 66 U.A.Ramsay, J. Am. Chem. Soc. 74, 72 (1952)
- 67 S.H.Schroeter, R.Appel, R.Brammer und G.O.Schenck, Liebigs Annal. d. Chemie 697, 42 (1966)
- 68 U.Dolphin und A.Wick, "Tabulation of Infrared Spectral Data", New York 1977
- 69 M.Senechal und P.Saumagne, Bull. Soc. Chim. France 1972, 1246 (1972)
- 70 M.Senechal und P.Saumagne, C. R. Acad. Sci. Paris, Serie B 1973, 79 (1973)
- 71 E.O.Fischer und H.Werner, "Metal- π -Complexes", Amsterdam, 1966
- 72 T.Wolbaak, Acta. Chem. Scand. A34, 515 (1980)
- 73 N.Hübert, Dissertatation, Ruhr-Universität Bochum (1982)
- 74 F. Weinstrauch, Dissertatation, Düsseldorf 1976
- 75 A.Ramstetter und M.Baerns, Ber. Bunsenges. 86, 1156 (1982)
- 76 A.Savitzky und M.J.E.Golay, Anal. Chem. 36, 1627 (1964)

7.2 Symbolverzeichnis

A	Reziproke Extinktion einer Monoschicht	
a	Konstante der Morse-Funktion (Abschn. 3.1)	
a	Absorptionskoeffizient (Abschn. 3.2)	cm ⁻¹
ads	Index für adsorbiert	
C	Konzentration	
c	Gasphasenkonzentration	mol-%
C _{ads}	Adsorbatkonzentration	
C _g	Gasphasenkonzentration	
C ₀	Konzentration bei vollständiger Ausbildung einer Monoschicht	
D	Dissoziationsenergie	kJ/mol
E _i	Energie des Energieniveaus i (Abschn. 3.1)	kJ/mol
E	Extinktion (Abschn. 3.2 ff)	
F	Index für Furan	
f	Kraftkonstante einer Bindung	
FO	Index für Furanon	
h	Heisenberg-Konstante = 6.626 x 10 ⁻³⁴ Js (Abschn. 3.1)	Js
h	Stunde (Abschn. 3.6 ff)	
I	Intensität des Lichts	
K	Konstante (Definition siehe Abschn. 3.6)	h ⁻¹
k	Geschwindigkeitskonstanten	
K _{ads}	Adsorptionsgleichgewichtskonstante	
m	Masse	g
O	Index für Sauerstoff	
r	Bindungsabstand	nm
T	Transmission (Abschn. 3.2 - 3.4)	100 %
T	Temperatur (Abschn. 3.7 ff)	°C, K
v	Schwingungsquantenzahl	
x	Schichtdicke einer Probe	cm
ε	Extinktionskoeffizient	cm ² /mol
μ	reduzierte Masse	g
ν	Lichtfrequenz	sec ⁻¹
ν̄	Wellenzahl	cm ⁻¹

ANHANG

A1 Spezifikationsliste (Bez. siehe Abb. 2.1)

Bez.	Gegenstand	Typ	Hersteller
FI1			
FI2			
FI3	Kapillarströmungsmesser		Glasbläserei +)
FI4	Blasenströmungsmesser		Glasbläserei
V01			
V02			
V03	Reduzierventile	C4 B2SA	Nupro Corp.
A11			
A12			
A13	Absorber		Glasbläserei
V11	Dreiweghahn		Glasbläserei
V12	Absperrhahn		Glasbläserei
V13	Dreiweghahn		Glasbläserei
A21	Sättiger mit Kondensation		Glasbläserei
V21			
V22	Absperrhähne		Glasbläserei
A31	Pumpenfalle		
P31	Drehschieberpumpe	RD 4	Brandt
V41			
V42			
V43			
V44			
V45	Absperrhähne		Glasbläserei
V51			
V52	Dreiweghähne		Glasbläserei
A61			
A62	Messzellen		Feinmechanik +)
A63	Infrarotspektrometer	PE580A	Perkin Elmer
TIC1			
TIC2	PI-Regler		Elektronikwerkstatt +)

+) Abteilungen der Zentralwerkstatt der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, Bochum.

A2 Beschreibung des Programms zum Einlesen und Verarbeiten von Infrarotspektren

A2.1 Aufbau des Meßsystems

Den Aufbau des Meßsystems gibt Abb. A2.1 wieder. Der IR-Analog-Ausgang zur Ausgabe der Transmission von IR-Spektren war über einen Verstärker, einen Trennverstärker und ein Analog/Digitales-Meßsystem (ADM) mit einem Prozeßrechner der Fa. Dietz (Mühlheim), Typ 621X2, verbunden. Eine weitere Leitung verband einen Interrupt-eingang des Rechners mit dem Synchronisationsausgang des Infrarotgeräts.

Der Trennverstärker hatte einen Verstärkungsfaktor von 1, während in dem Verstärker eine Verstärkung von 10, 25, 50, 100, 250, 500 und 1000 einstellbar war. Verstärkt wurden die Spektren bei der Aufnahme jeweils um den Faktor 10.

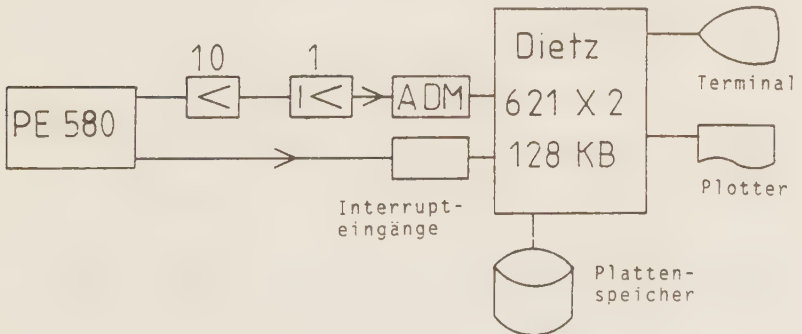


Abb. A2.1: Schema des Aufbaus des Meßsystems

A2.2 Datenorganisation

Zur Abspeicherung eines Spektrums wird jeweils eine Datei auf dem Plattenspeicher des Prozeßrechners angelegt. Jede Datei ist in Blöcke zu jeweils 32 4-Byte-Zahlen/Block eingeteilt. Zugriff erfolgt in der Regel auf zwei Blöcke gleichzeitig. Diese Blöcke enthalten folgende Informationen:

Block 0 - 1: Spektrenkopf (Elemente: 0...63)

Element	Informationen
---------	---------------

0 - 2	Datum der Spektrenaufnahme
3	Startzeit des Spektrums (Stunde)
4	Startzeit des Spektrums (Minute)
5	Anfangswellenzahl des Spektrums
6	Endwellenzahl des Spektrums
7	Aufnahmezeit in Sekunden für je 100 Meßwerte
8	Nullpunkt der internen Abbildungsskala (bei 4000 cm^{-1})
9	Punkte pro cm^{-1}
10	Meßwert bei 0 % Transmission
11	Anzahl der Meßwerte
12 - 63	leer

Block 2 - 3: Abspeicherung der Interrupts (Elemente: 0...63)

In diesen Blöcken wird der Meßwertzähler beim Eintreffen eines Interrupts abgespeichert. Das letzte Element (63) dieser Blöcke enthält den Interruptzähler.

Block 4 ff

Ab Block 4 werden die Meßwerte abgelegt. Dabei werden nur die Transmissionswerte bzw. bei Spektren in Extink-

tion die Extinktionswerte abgespeichert. In Transmissionsspektren entsprechen 100 % 4095 Meßwerteinheiten. In Extinktionsspektren entspricht der Wert 4095 der natürlichen Extinktion von 2.

Da die Meßwerte in konstanten Zeitabständen registriert wurden und die Registriergeschwindigkeit unterhalb 2000 cm^{-1} nur die Hälfte der Registriergeschwindigkeit oberhalb 2000 cm^{-1} betrug, war die Einführung einer internen Darstellung der Wellenzahl notwendig. Sie wurde so gewählt, daß bei 4000 cm^{-1} der Nullpunkt dieser Darstellung war und daß der Abstand zwischen zwei Synchronisationsimpulsen jeweils einhundert Einheiten betrug. Die Darstellungsfunktion y ist:

$$\begin{aligned} y &= 4000 - \tilde{\nu} & (4000 \text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 2000 \text{ cm}^{-1}) \\ &= 2000 + 2(2000 - \tilde{\nu}) & (2000 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 180 \text{ cm}^{-1}) \end{aligned}$$

Auf der so gewählten internen Abbildungsskala der Wellenzahlen sind die in konstanten Zeitabständen aufgenommenen Meßwerte ebenfalls äquidistant. Auf diese Weise genügt es, für jedes Spektrum den Anfangswert und die Meßdichte abzuspeichern.

A2.3 Beschreibung der Funktionen und Unterprogramme

Programmablauf

Das Hauptprogramm (IRS3) ruft das Steuerprogramm (IST1) auf, in dessen Verlauf die gewünschte Funktion über das Terminal eingegeben werden kann. Je nach gewählter Funktion wird das entsprechende Unterprogramm (UP) aufgerufen. Tab. A2.1 gibt die beschriebenen Funktionen sowie die für ihre Ausführung notwendigen Unterprogramme wieder. Neben dem Hauptprogramm ist jeweils höchstens ein Unterprogramm im Rechnerhauptspeicher geladen, während

Tab. A2.1: Übersicht der Funktionen des Programms zur Verarbeitung von IR-Spektren

Funktions- aufruf	Unter- programme	Funktion
GRU	IRH1	Bestimmung eines aktuellen Meßwerts
EIN	IRH1	Einlesen von Spektren
	IRE1	
	IREO ¹⁾	
	IRLR	
ZE	IRZO	Spektrenausgabe auf einen Plotter oder ein graphisches Terminal
KILL	IRH1	Löschen von Dateien (Spektren)
WAIT	IRH1	Einleseende abwarten
PRO	IRH1	Information über Einlesevorgang
GL	IRGL	Spektrenglättung nach Savitzky und Golay (76)
AB	IRG1	Spektrendifferentiation nach Savitzky und Golay (76)
MI	IRMI	Bestimmung des Mittelwerts der Meßwerte in einem begrenzten Wellenzahlbereich
TE	IRTE	Erstellung eines Emissionsspektrums von einem Transmissionsspektrum
DI	IRDO	Spektrensubtraktion mit vorgegebener Punktdichte
DV	IRDV	Spektrensubtraktion mit variabler Punktdichte
DG	IRDG	gewichtete Spektrensubtraktion
FR	IRFR	Information über den Inhalt von Dateien
AL	IRAL	Ändern von Einzelwerten in Dateien

¹⁾ Unterprogramm wird nur bei hoher zeitlicher Meßpunktdichte aufgerufen

alle anderen Unterprogramme auf die Magnetplatte des Rechners ausgelagert sind. Ruft das Steuerprogramm (IST1) ein anderes Unterprogramm auf, so wird das Steuerprogramm durch das aufgerufene Unterprogramm verdrängt. Aus dem aufgerufenen Unterprogramm wird direkt in das Hauptprogramm zurückgekehrt, von wo erneut das Steuerprogramm aufgerufen wird.

Im folgenden werden die einzelnen Programmfunktionen erläutert.

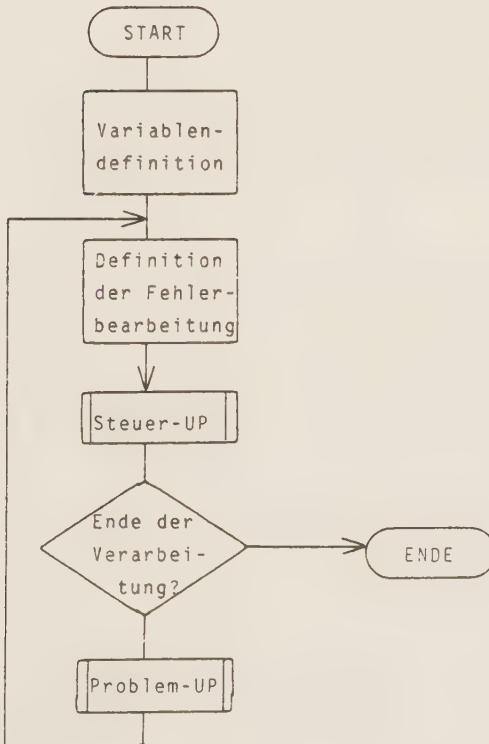


Abb. A2.2: Programmablaufplan des Programms zur Verarbeitung von IR-Spektren

1. Funktion "GRU": Bestimmung des aktuellen Transmissionswertes (UP: IHR1, Zeile 3160 - 3310)

Diese Funktion nimmt den aktuellen, linear von der Transmission abhängigen Wert am ADM auf. Es werden 32 Meßwerte gemittelt und der Mittelwert und die Standardabweichung der Meßwerte auf dem Terminal ausgegeben. Dieser Programmteil wird auch vor dem Einlesen von Spektren (vergl. 2.) zur Bestimmung der Grundlinie benutzt.

2. Funktion "EIN": Einlesen von IR-Spektren (Hauptprogramm IRS3, UPS: IRH1, IRE1, IREO, IRLR)

Diese Funktion registriert die Transmission am Infrarotgerät in konstanten Zeitabständen. Eine Synchronisation zwischen der Anzahl der gemessenen Werte und der Wellenzahl erfolgt über einen Interrupt, der vom IR-Gerät während der Spektrenregistrierung bei Wellenzahlen, die durch 100 (unter 2000 cm^{-1} durch 50) teilbar sind, gestartet wird.

Beim Aufruf der Funktion muß zunächst der Strahler des IR-Geräts abgeblendet werden, um den Meßwert der Grundlinie zu bestimmen (erfolgt durch die Funktion "GRU" im UP IHR1). Die weitere Vorbehandlung der Spektrenregistrierung erfolgt im UP IRE1. Aus dem zu registrierenden Bereich und der Meßpunktdichte wird die Anzahl der aufzunehmenden Meßwerte und die Länge der zu kreierenden Spektrendatei bestimmt. Die Anzahl der einzulesenden Meßwerte wird auf eine durch 64 teilbare Zahl aufgerundet, da eine Abspeicherung der Meßwerte auf der Platte jeweils in 2 Blöcken mit insgesamt 64 Werten erfolgt. Aus der Meßwertdichte, der Registriergeschwindigkeit und der Anzahl der Wertgruppen, über die ein Meßwert gemittelt wird, wird der Zeitabstand der Registrierung der einzelnen Wertgruppen berechnet. Jede Wertgruppe kann dabei aus einem oder mehreren Einzelmessungen bestehen. Beträgt der zeitliche

Wertgruppenabstand weniger als 175 msec, wird eine Warnung ausgegeben. Die Funktion bricht ab, wenn innerhalb einer Sekunde mehr als 40 Einzelmessungen erfolgen sollen.

Das Einlesen der Werte kann auf zwei verschiedene Modi erfolgen. Die Auswahl des Modus erfolgt nach dem zeitlichen Abstand der Wertgruppen. Ist dieser geringer als 280 ms, wird für die Übertragung der Datenblöcke auf den Plattenspeicher eine besondere Transferebene verwendet, um den Takt der Meßwertaufnahme nicht zu stören. Im folgenden sollen die beiden Registriermodi beschrieben werden. In beiden Modi erfolgt der Beginn der Registrierung nach dem Eintreffen des ersten Synchronisationsimpulses.

a) Wertgruppenabstand kleiner als 280 msec: (UP IRE0)
In diesem Modus wird von dem UP IRE1 das UP IRE0 zur Durchführung der Meßwertaufnahme gestartet, die zwei Rechnebenen benötigt. Eine Ebene höherer Priorität liest die Werte in zwei alternierende Puffer von jeweils 64 Zahlen ein. Hier erfolgt die Bestimmung der Einzelwerte und die Mittelung über die Einzelmessungen zur Meßwerterfassung. Eine zweite Rechnebene niedriger Priorität wird jeweils nach der Erfassung eines Pufferinhalts zu dessen Übertragung auf den Plattenspeicher angestoßen. Gleichzeitig wird in den zweiten Puffer gelesen. Während der Meßwerterfassung wird beim Auftreten eines Synchronisationsimpulses der Meßwertzähler in einem gesonderten Puffer gespeichert, der bei jeder Meßwertübertragung auf den Plattenspeicher ebenfalls gesichert wird (Interruptblock, S. 190).

b) Wertgruppenabstand größer als 280 msec: (Hauptprogramm IRS3)
Bei diesem Einlesemodus, der ähnlich dem Modus a) abläuft, wird für die Erfassung der Meßwerte und den Transfer des Einlesepuffers (vergl. a) nur eine Rechnebene höherer Priorität benutzt. Die Meßwerterfassung erfolgt im Hauptprogramm "IRS3", Zeile 410 - 620. Der zeit-

liche Abstand ist genügend groß, um zwischen der Erfassung zweier Wertgruppen den Meßwertpuffer und den Interruptzählerpuffer auf den Plattenspeicher zu übertragen. Für die Meßwerterfassung ist daher auch nur ein Meßwertpuffer erforderlich. Da die Rechnebene niedriger Priorität nicht durch den Datenerfassungsvorgang belegt wird, kann auf dieser Ebene parallel hierzu eine weitere Verarbeitung der Spektren, bspw. eine Spektrensubtraktion oder das Zeichnen von Spektren erfolgen.

Nach dem Ende der Datenerfassung erfolgt im UP IRLR eine Endbehandlung. Eine Synchronisation zwischen dem Meßwertzähler beim Auftreten von Interrupts und den zugehörigen Wellenzahlen erfolgt durch lineare Regression.

3. Funktion "ZE": Zeichnen von Spektren (UP: IRZO)

Diese Funktion gibt Spektren oder Ausschnitte von Spektren auf ein Graphikterminal (Tektronix 4006) oder einen Plotter (Tektronix 4662) aus. Die Spektren können auch verstärkt oder mit Offset gezeichnet werden. Eine Skalierung der Spektren und die Ausgabe von Texten in die Zeichnung ist ebenfalls möglich.

4. Funktion "KILL": Löschen von Dateien (UP: IRH1, Zeile 3320 - 3370)

Nach Eingabe der Plattennummer (0 oder 1) und des Dateinamens wird die eingegebene Datei gelöscht.

5. Funktion "WAIT": Einleseende abwarten (UP: IRH1, Zeile 3100 - 3150)

Während des Einlesens von Spektren kann keine weitere Funktion eingegeben werden.

6. Funktion "PRO": Information über parallel ablaufenden Einlesevorgang (UP:IRH1)

Diese Funktion gibt die aktuellen Werte

- der Anzahl der einzulesenden Meßwertblöcke
- des Meßwertzählers
- des Interruptzählers
- des Index der Meßwerterfassung innerhalb der beiden Blöcke, die gerade eingelesen werden sowie
- die Nummer des nächsten abzuspeichernden Blocks auf dem Terminal aus.

7. Funktion "GL": Glätten von Spektren (UP: IRGL)

Dieses Programm führt eine Glättung von Spektren nach Savitzky und Golay (76) durch. Dabei wird durch eine ungerade Anzahl von äquidistanten Meßwerten ein Ausgleichspolynom gelegt. Dem mittleren Meßwert wird der mit Hilfe des Ausgleichspolynoms berechnete Wert zugewiesen. Diese Ausgleichsrechnung wird nacheinander für alle Meßpunkte des Spektrums mit den benachbarten Meßwerten durchgeführt. Der Grad des Ausgleichspolynoms und die Anzahl der Punkte, durch die das Ausgleichspolynom berechnet werden soll, sind wählbar. Ist der eingegebene Grad kleiner als 2, wird eine einfache Mittelwertbildung über eine ungerade Anzahl von Punkten durchgeführt. Bei einem Polynomgrad von 2 oder größer werden die für die Ausgleichsrechnung verwendeten Gewichtungsfaktoren aus der Datei "KONISO" gelesen. Die Glättung kann mehrmals durchgeführt werden.

8. Funktion "AB": Bildung von Ableitungen (UP: IRG1)

Bildung der Ableitung von Spektren nach der Wellenzahl durch Berechnung von Koeffizienten von Ausgleichspolynomen nach Savitzky und Golay (76) (vergl. 7.). Wählbar sind der Grad des zu verwendenden Polynoms, die Anzahl der für die Ableitung zu benutzenden Punkte sowie der Grad der Ableitung, der

jedoch nicht größer als drei sein darf. Wie bei der Glättung von Spektren werden die Gewichtungsfaktoren nach (76) aus der Datei "KONISO" eingelesen. Die Differenzierung kann mehrfach durchgeführt werden.

9. Funktion "MI": Mittelwertbildung in einem begrenzten Wellenzahlbereich (UP: IRMI)

Beim Aufruf wird in einem auf Platte abgespeicherten Spektrum der Mittelwert der Transmissions- oder Extinktionswerte in einem ausgewählten Wellenzahlbereich bestimmt.

10. Funktion "TE": Umwandlung von Transmissionsspektren in Extinktionsspektren (UP: IRTE)

Dieses Unterprogramm kopiert ein Transmissionsspektrum in eine neue Datei und wandelt die Transmissionswerte in Extinktionswerte.

11. Funktion "DI": Differenzbildung zwischen Spektren (UP: IRDO)

Die Spektrensubtraktion erfolgt in Transmission durch Division der Transmissionswerte zweier Spektren. Das Differenzspektrum wird als Transmissionsspektrum erhalten und in einer Datei abgelegt. Der Werteabstand beträgt 1 cm^{-1} (unterhalb 2000 cm^{-1} : $0,5 \text{ cm}^{-1}$)

12. Funktion "DV": Spektrensubtraktion (UP: IRDV)

Das Unterprogramm führt die gleiche Funktion wie das UP IRDO aus. Der Werteabstand im Differenzspektrum ist wählbar.

13. Funktion "DG": Gewichtete Spektrensubtraktion (UP: IRDG)

Dieses Unterprogramm wandelt zunächst die Transmissionswerte in Extinktionswerte, multipliziert diese mit den Gewichtungs-

faktoren, bildet die Differenz dieser Werte und berechnet aus dem Extinktionswert den Transmissionswert. Das erhaltene Transmissionspektrum wird in einer Datei gespeichert.

14. Funktion "FR": Informationen über Dateiinhalt (UP: IRFR)

Mit diesem Unterprogramm wird der Inhalt von Dateien in auswählbaren Einzelblöcken mit je 32 Elementen auf dem Terminal angezeigt.

15. Funktion "AL": Ändern von Dateiinhalten (UP: IRAL)

Nach Auswahl von Blöcken aus Dateien (je 32 Elemente) kann deren Inhalt durch Eingabe neuer Werte für einzelne Elemente geändert werden.

In Tab. A2.2 sind die Protokolle der Programme wiedergegeben. Über den Programmen ist jeweils der Programm- oder Unterprogrammname aufgeführt. Die Auflistung erfolgt in der gleichen Reihenfolge, wie zuvor die dazu gehörenden Funktionen beschrieben wurden.

SEITE	0	*** D IRZO ***	SEITE	1	*** D IRLR ***
58111	6000 DNR 05(6), 11 X(70), C(6)		58111	6670 NEXT 1	
	6010 DNR 16(63)			6680 FRM 1	6690 FRM 1
	6020 DNR 17(63)			6690 FRM 1	6700 FRM 1
	6030 DNR 18(63)			6710 FRM 1	6720 FRM 1
	6040 DNR 19(63)			6730 FRM 1	6740 FRM 1
	6050 DNR 20(63)			6750 FRM 1	6760 FRM 1
	6060 DNR 21(63)			6770 FRM 1	6780 FRM 1
	6070 DNR 22(63)			6790 FRM 1	6800 FRM 1
	6080 DNR 23(63)			6810 FRM 1	6820 FRM 1
	6090 DNR 24(63)			6830 FRM 1	6840 FRM 1
	6100 DNR 25(63)			6850 FRM 1	6860 FRM 1
	6110 DNR 26(63)			6870 FRM 1	6880 FRM 1
	6120 DNR 27(63)			6890 FRM 1	6900 FRM 1
	6130 DNR 28(63)			6910 FRM 1	6920 FRM 1
	6140 DNR 29(63)			6930 FRM 1	6940 FRM 1
	6150 DNR 30(63)			6950 FRM 1	6960 FRM 1
	6160 DNR 31(63)			6970 FRM 1	6980 FRM 1
	6170 DNR 32(63)			6990 FRM 1	7000 FRM 1
	6180 DNR 33(63)			7010 FRM 1	7020 FRM 1
	6190 DNR 34(63)			7030 FRM 1	7040 FRM 1
	6200 DNR 35(63)			7050 FRM 1	7060 FRM 1
	6210 DNR 36(63)			7070 FRM 1	7080 FRM 1
	6220 DNR 37(63)			7090 FRM 1	7100 FRM 1
	6230 DNR 38(63)			7110 FRM 1	7120 FRM 1
	6240 DNR 39(63)			7130 FRM 1	7140 FRM 1
	6250 DNR 40(63)			7150 FRM 1	7160 FRM 1
	6260 DNR 41(63)			7170 FRM 1	7180 FRM 1
	6270 DNR 42(63)			7190 FRM 1	7200 FRM 1
	6280 DNR 43(63)			7210 FRM 1	7220 FRM 1
	6290 DNR 44(63)			7230 FRM 1	7240 FRM 1
	6300 DNR 45(63)			7250 FRM 1	7260 FRM 1
	6310 DNR 46(63)			7270 FRM 1	7280 FRM 1
	6320 DNR 47(63)			7290 FRM 1	7300 FRM 1
	6330 DNR 48(63)			7310 FRM 1	7320 FRM 1
	6340 DNR 49(63)			7330 FRM 1	7340 FRM 1
	6350 DNR 50(63)			7350 FRM 1	7360 FRM 1
	6360 DNR 51(63)			7370 FRM 1	7380 FRM 1
	6370 DNR 52(63)			7390 FRM 1	7400 FRM 1
	6380 DNR 53(63)			7410 FRM 1	7420 FRM 1
	6390 DNR 54(63)			7430 FRM 1	7440 FRM 1
	6400 DNR 55(63)			7450 FRM 1	7460 FRM 1
	6410 DNR 56(63)			7470 FRM 1	7480 FRM 1
	6420 DNR 57(63)			7490 FRM 1	7500 FRM 1
	6430 DNR 58(63)			7510 FRM 1	7520 FRM 1
	6440 DNR 59(63)			7530 FRM 1	7540 FRM 1
	6450 DNR 60(63)			7550 FRM 1	7560 FRM 1
	6460 DNR 61(63)			7570 FRM 1	7580 FRM 1
	6470 DNR 62(63)			7590 FRM 1	7600 FRM 1
	6480 DNR 63(63)			7610 FRM 1	7620 FRM 1
	6490 DNR 64(63)			7630 FRM 1	7640 FRM 1
	6500 DNR 65(63)			7650 FRM 1	7660 FRM 1
	6510 DNR 66(63)			7670 FRM 1	7680 FRM 1
	6520 DNR 67(63)			7690 FRM 1	7700 FRM 1
	6530 DNR 68(63)			7710 FRM 1	7720 FRM 1
	6540 DNR 69(63)			7730 FRM 1	7740 FRM 1
	6550 DNR 70(63)			7750 FRM 1	7760 FRM 1
	6560 DNR 71(63)			7770 FRM 1	7780 FRM 1
	6570 DNR 72(63)			7790 FRM 1	7800 FRM 1
	6580 DNR 73(63)			7810 FRM 1	7820 FRM 1
	6590 DNR 74(63)			7830 FRM 1	7840 FRM 1
	6600 DNR 75(63)			7850 FRM 1	7860 FRM 1
	6610 DNR 76(63)			7870 FRM 1	7880 FRM 1
	6620 DNR 77(63)			7890 FRM 1	7900 FRM 1
	6630 DNR 78(63)			7910 FRM 1	7920 FRM 1
	6640 DNR 79(63)			7930 FRM 1	7940 FRM 1
	6650 DNR 80(63)			7950 FRM 1	7960 FRM 1
	6660 DNR 81(63)			7970 FRM 1	7980 FRM 1
	6670 DNR 82(63)			7990 FRM 1	8000 FRM 1
	6680 DNR 83(63)			8010 FRM 1	8020 FRM 1
	6690 DNR 84(63)			8030 FRM 1	8040 FRM 1
	6700 DNR 85(63)			8050 FRM 1	8060 FRM 1
	6710 DNR 86(63)			8070 FRM 1	8080 FRM 1
	6720 DNR 87(63)			8090 FRM 1	8100 FRM 1
	6730 DNR 88(63)			8110 FRM 1	8120 FRM 1
	6740 DNR 89(63)			8130 FRM 1	8140 FRM 1
	6750 DNR 90(63)			8150 FRM 1	8160 FRM 1
	6760 DNR 91(63)			8170 FRM 1	8180 FRM 1
	6770 DNR 92(63)			8190 FRM 1	8200 FRM 1
	6780 DNR 93(63)			8210 FRM 1	8220 FRM 1
	6790 DNR 94(63)			8230 FRM 1	8240 FRM 1
	6800 DNR 95(63)			8250 FRM 1	8260 FRM 1
	6810 DNR 96(63)			8270 FRM 1	8280 FRM 1
	6820 DNR 97(63)			8290 FRM 1	8300 FRM 1
	6830 DNR 98(63)			8310 FRM 1	8320 FRM 1
	6840 DNR 99(63)			8330 FRM 1	8340 FRM 1
	6850 DNR 100(63)			8350 FRM 1	8360 FRM 1
	6860 DNR 101(63)			8370 FRM 1	8380 FRM 1
	6870 DNR 102(63)			8390 FRM 1	8400 FRM 1
	6880 DNR 103(63)			8410 FRM 1	8420 FRM 1
	6890 DNR 104(63)			8430 FRM 1	8440 FRM 1
	6900 DNR 105(63)			8450 FRM 1	8460 FRM 1
	6910 DNR 106(63)			8470 FRM 1	8480 FRM 1
	6920 DNR 107(63)			8490 FRM 1	8500 FRM 1
	6930 DNR 108(63)			8510 FRM 1	8520 FRM 1
	6940 DNR 109(63)			8530 FRM 1	8540 FRM 1
	6950 DNR 110(63)			8550 FRM 1	8560 FRM 1
	6960 DNR 111(63)			8570 FRM 1	8580 FRM 1
	6970 DNR 112(63)			8590 FRM 1	8600 FRM 1
	6980 DNR 113(63)			8610 FRM 1	8620 FRM 1
	6990 DNR 114(63)			8630 FRM 1	8640 FRM 1
	7000 DNR 115(63)			8650 FRM 1	8660 FRM 1
	7010 DNR 116(63)			8670 FRM 1	8680 FRM 1
	7020 DNR 117(63)			8690 FRM 1	8700 FRM 1
	7030 DNR 118(63)			8710 FRM 1	8720 FRM 1
	7040 DNR 119(63)			8730 FRM 1	8740 FRM 1
	7050 DNR 120(63)			8750 FRM 1	8760 FRM 1
	7060 DNR 121(63)			8770 FRM 1	8780 FRM 1
	7070 DNR 122(63)			8790 FRM 1	8800 FRM 1
	7080 DNR 123(63)			8810 FRM 1	8820 FRM 1
	7090 DNR 124(63)			8830 FRM 1	8840 FRM 1
	7100 DNR 125(63)			8850 FRM 1	8860 FRM 1
	7110 DNR 126(63)			8870 FRM 1	8880 FRM 1
	7120 DNR 127(63)			8890 FRM 1	8900 FRM 1
	7130 DNR 128(63)			8910 FRM 1	8920 FRM 1
	7140 DNR 129(63)			8930 FRM 1	8940 FRM 1
	7150 DNR 130(63)			8950 FRM 1	8960 FRM 1
	7160 DNR 131(63)			8970 FRM 1	8980 FRM 1
	7170 DNR 132(63)			8990 FRM 1	9000 FRM 1
	7180 DNR 133(63)			9010 FRM 1	9020 FRM 1
	7190 DNR 134(63)			9030 FRM 1	9040 FRM 1
	7200 DNR 135(63)			9050 FRM 1	9060 FRM 1
	7210 DNR 136(63)			9070 FRM 1	9080 FRM 1
	7220 DNR 137(63)			9090 FRM 1	9100 FRM 1
	7230 DNR 138(63)			9110 FRM 1	9120 FRM 1
	7240 DNR 139(63)			9130 FRM 1	9140 FRM 1
	7250 DNR 140(63)			9150 FRM 1	9160 FRM 1
	7260 DNR 141(63)			9170 FRM 1	9180 FRM 1
	7270 DNR 142(63)			9190 FRM 1	9200 FRM 1
	7280 DNR 143(63)			9210 FRM 1	9220 FRM 1
	7290 DNR 144(63)			9230 FRM 1	9240 FRM 1
	7300 DNR 145(63)			9250 FRM 1	9260 FRM 1
	7310 DNR 146(63)			9270 FRM 1	9280 FRM 1
	7320 DNR 147(63)			9290 FRM 1	9300 FRM 1
	7330 DNR 148(63)			9310 FRM 1	9320 FRM 1
	7340 DNR 149(63)			9330 FRM 1	9340 FRM 1
	7350 DNR 150(63)			9350 FRM 1	9360 FRM 1
	7360 DNR 151(63)			9370 FRM 1	9380 FRM 1
	7370 DNR 152(63)			9390 FRM 1	9400 FRM 1
	7380 DNR 153(63)			9410 FRM 1	9420 FRM 1
	7390 DNR 154(63)			9430 FRM 1	9440 FRM 1
	7400 DNR 155(63)			9450 FRM 1	9460 FRM 1
	7410 DNR 156(63)			9470 FRM 1	9480 FRM 1
	7420 DNR 157(63)			9490 FRM 1	9500 FRM 1
	7430 DNR 158(63)			9510 FRM 1	9520 FRM 1
	7440 DNR 159(63)			9530 FRM 1	9540 FRM 1
	7450 DNR 160(63)			9550 FRM 1	9560 FRM 1
	7460 DNR 161(63)			9570 FRM 1	9580 FRM 1
	7470 DNR 162(63)			9590 FRM 1	9600 FRM 1
	7480 DNR 163(63)			9610 FRM 1	9620 FRM 1
	7490 DNR 164(63)			9630 FRM 1	9640 FRM 1
	7500 DNR 165(63)			9650 FRM 1	9660 FRM 1
	7510 DNR 166(63)			9670 FRM 1	9680 FRM 1
	7520 DNR 167(63)			9690 FRM 1	9700 FRM 1
	7530 DNR 168(63)			9710 FRM 1	9720 FRM 1
	7540 DNR 169(63)			9730 FRM 1	9740 FRM 1
	7550 DNR 170(63)			9750 FRM 1	9760 FRM 1
	7560 DNR 171(63)			9770 FRM 1	9780 FRM 1
	7570 DNR 172(63)			9790 FRM 1	9800 FRM 1
	7580 DNR 173(63)			9810 FRM 1	9820 FRM 1
	7590 DNR 174(63)			9830 FRM 1	9840 FRM 1
	7600 DNR 175(63)			9850 FRM 1	9860 FRM 1
	7610 DNR 176(63)			9870 FRM 1	9880 FRM 1
	7620 DNR 177(63)			9890 FRM 1	9900 FRM 1
	7630 DNR 178(63)			9910 FRM 1	9920 FRM 1
	7640 DNR 179(63)			9930 FRM 1	9940 FRM 1
	7650 DNR 180(63)			9950 FRM 1	9960 FRM 1
	7660 DNR 181(63)			9970 FRM 1	9980 FRM 1
	7670 DNR 182(63)			9990 FRM 1	10000 FRM 1

Tab. A2.2: Programmlisten der Unterprogramme IRZO und IRLR

[illegible]

Tab. A2.2: Programmlisten der Unterprogramme IRDO und IRDV

SITE 1 *** B IUNG ***

3570 LET C(1)=0
3580 H(1)=1
3590 H(2)=1
3600 H(3)=1
3610 H(4)=1
3620 H(5)=1
3630 H(6)=1
3640 H(7)=1
3650 H(8)=1

SITE 0 *** B IUNG ***

3000 DTM A(1)
3010 DTM A(2)
3020 DTM A(3)
3030 DTM A(4)
3040 DTM A(5)
3050 DTM A(6)
3060 DTM A(7)
3070 DTM A(8)
3080 DTM A(9)
3090 DTM A(10)
3100 DTM A(11)
3110 DTM A(12)
3120 DTM A(13)
3130 DTM A(14)
3140 DTM A(15)
3150 DTM A(16)
3160 DTM A(17)
3170 DTM A(18)
3180 DTM A(19)
3190 DTM A(20)
3200 DTM A(21)
3210 DTM A(22)
3220 DTM A(23)
3230 DTM A(24)
3240 DTM A(25)
3250 DTM A(26)
3260 DTM A(27)
3270 DTM A(28)
3280 DTM A(29)
3290 DTM A(30)
3300 DTM A(31)
3310 DTM A(32)
3320 DTM A(33)
3330 DTM A(34)
3340 DTM A(35)
3350 DTM A(36)
3360 DTM A(37)
3370 DTM A(38)
3380 DTM A(39)
3390 DTM A(40)
3400 DTM A(41)
3410 DTM A(42)
3420 DTM A(43)
3430 DTM A(44)
3440 DTM A(45)
3450 DTM A(46)
3460 DTM A(47)
3470 DTM A(48)
3480 DTM A(49)
3490 DTM A(50)
3500 DTM A(51)
3510 DTM A(52)
3520 DTM A(53)
3530 DTM A(54)
3540 DTM A(55)
3550 DTM A(56)
3560 DTM A(57)
3570 DTM A(58)
3580 DTM A(59)
3590 DTM A(60)
3600 DTM A(61)
3610 DTM A(62)
3620 DTM A(63)
3630 DTM A(64)
3640 DTM A(65)
3650 DTM A(66)
3660 DTM A(67)
3670 DTM A(68)
3680 DTM A(69)
3690 DTM A(70)
3700 DTM A(71)
3710 DTM A(72)
3720 DTM A(73)
3730 DTM A(74)
3740 DTM A(75)
3750 DTM A(76)
3760 DTM A(77)
3770 DTM A(78)
3780 DTM A(79)
3790 DTM A(80)
3800 DTM A(81)
3810 DTM A(82)
3820 DTM A(83)
3830 DTM A(84)
3840 DTM A(85)
3850 DTM A(86)
3860 DTM A(87)
3870 DTM A(88)
3880 DTM A(89)
3890 DTM A(90)
3900 DTM A(91)
3910 DTM A(92)
3920 DTM A(93)
3930 DTM A(94)
3940 DTM A(95)
3950 DTM A(96)
3960 DTM A(97)
3970 DTM A(98)
3980 DTM A(99)
3990 DTM A(100)

SITE 0 *** B IUNG ***

3000 H(1)=1
3010 H(2)=1
3020 H(3)=1
3030 H(4)=1
3040 H(5)=1
3050 H(6)=1
3060 H(7)=1
3070 H(8)=1
3080 H(9)=1
3090 H(10)=1
3100 H(11)=1
3110 H(12)=1
3120 H(13)=1
3130 H(14)=1
3140 H(15)=1
3150 H(16)=1
3160 H(17)=1
3170 H(18)=1
3180 H(19)=1
3190 H(20)=1
3200 H(21)=1
3210 H(22)=1
3220 H(23)=1
3230 H(24)=1
3240 H(25)=1
3250 H(26)=1
3260 H(27)=1
3270 H(28)=1
3280 H(29)=1
3290 H(30)=1
3300 H(31)=1
3310 H(32)=1
3320 H(33)=1
3330 H(34)=1
3340 H(35)=1
3350 H(36)=1
3360 H(37)=1
3370 H(38)=1
3380 H(39)=1
3390 H(40)=1
3400 H(41)=1
3410 H(42)=1
3420 H(43)=1
3430 H(44)=1
3440 H(45)=1
3450 H(46)=1
3460 H(47)=1
3470 H(48)=1
3480 H(49)=1
3490 H(50)=1
3500 H(51)=1
3510 H(52)=1
3520 H(53)=1
3530 H(54)=1
3540 H(55)=1
3550 H(56)=1
3560 H(57)=1
3570 H(58)=1
3580 H(59)=1
3590 H(60)=1
3600 H(61)=1
3610 H(62)=1
3620 H(63)=1
3630 H(64)=1
3640 H(65)=1
3650 H(66)=1
3660 H(67)=1
3670 H(68)=1
3680 H(69)=1
3690 H(70)=1
3700 H(71)=1
3710 H(72)=1
3720 H(73)=1
3730 H(74)=1
3740 H(75)=1
3750 H(76)=1
3760 H(77)=1
3770 H(78)=1
3780 H(79)=1
3790 H(80)=1
3800 H(81)=1
3810 H(82)=1
3820 H(83)=1
3830 H(84)=1
3840 H(85)=1
3850 H(86)=1
3860 H(87)=1
3870 H(88)=1
3880 H(89)=1
3890 H(90)=1
3900 H(91)=1
3910 H(92)=1
3920 H(93)=1
3930 H(94)=1
3940 H(95)=1
3950 H(96)=1
3960 H(97)=1
3970 H(98)=1
3980 H(99)=1
3990 H(100)=1

Tab. A2.2: Programmlisten der Unterprogramme IRDG und IRFR

A3: Beschreibung des Anpassungsprogramms

Das Programm "ANPASS" dient der Anpassung einer Ordnung in den freien Oberflächenplätzen an gemessene Extinktions-Zeit-Kurven bei der Bildung von Oberflächenkomplexen unter zeitlich konstanten Gasphasenpartialdrücken. Es wird der in Abschnitt 3.6 dieser Arbeit hergeleitete Geschwindigkeitsansatz verwendet. Gesucht wird ein Minimum der Summe der Abweichungsquadrate zwischen den eingegebenen Extinktion-Zeit-Wertepaaren und der angepassten Funktion. Dazu wird die Ordnung in den freien Oberflächenplätzen nacheinander auf verschiedene Werte (1...8) festgesetzt und die Konstanten A und K (Definition siehe Abschn. 3.6) werden zur Minimierung der Summe der Abweichungsquadrate variiert. Aus diesen Anpassungen wird die Ordnung mit der minimalen Summe der Abweichungsquadrate bestimmt. Neben den Meßwerten wird die für diese Ordnung aus den Konstanten A und K errechnete Extinktions-Zeit-Kurve gezeichnet.

Für die Durchführung der Anpassung wurde ein Rechner des Rechenzentrums der Ruhr-Universität Bochum, Typ Cyber 175 (Hersteller: Control Data GmbH) benutzt. Es wurden Unterprogramme aus Programmbibliotheken verwendet, nämlich:

- die Programmbibliothek "NAG9FL5", die verschiedene numerische Programme enthält, u.a. Unterprogramme zur Minimierung von Funktionen
- die Programmbibliotheken "FUPLOT" und "FOPLOT", die Unterprogramme zur Ausgabe von Zeichnungen enthalten.

Datenorganisation

Das Programm "ANPASS" benutzt zur Eingabe drei (logische Gerätenummern: 5,8,15) und zur Ausgabe zwei Dateien (logische Gerätenummern: 6,87). Die Dateien enthalten folgende Informationen:

Eingaben

- a) Die erste Eingabedatei (logische Geräte-Nr. 5) enthält auszuwertende Adsorbatspektren. Im Spektrenkopf sind die Anzahl der Meßwerte, die Anfangswellenzahl, der Wellenzahlabstand zweier aufeinanderfolgender Meßwerte, der Startzeit des Spektrums nach der Adsorbatzugabe, die Meßfrequenz und den Spektrennamen. Anschließend werden die Transmissionswerte des Spektrums aufgeführt.
- b) Die zweite Eingabedatei (logische Geräte-Nr. 8) enthält die Wellenzahlintervalle, in denen eine Anpassung durchgeführt werden soll.
- c) Die dritte Eingabedatei (logische Geräte-Nr. 15) enthält die Anzahl der einzulesenden Spektren, Ausdrucküberschriften sowie eine Kennung, welche Spektren bei der Auswertung berücksichtigt werden sollen.

Ausgaben

- a) Die erste Ausgabedatei (logische Geräte-Nr. 6) enthält nach dem Programmdurchlauf das Ergebnis der Anpassungen. Nach den Ausdrucküberschriften wird zunächst der Inhalt der Spektrenköpfe der ausgewerteten Spektren ausgegeben. Nach den ermittelten Extinktionen werden die Ergebnisse der Einzelanpassungen aufgeführt.
- b) Die Zweite Ausgabedatei (logische Geräte-Nr. 87) enthält nach dem Programmdurchlauf die Zeicheninformation. Diese kann mit Hilfe eines Dienstprogramms auf einem wählbaren Zeichenausgabegerät gezeichnet werden.

Beschreibung der Programmteile

Abb. A3.1 gibt die Struktur des Anpassungsprogramms wieder. Vom Hauptprogramm "ANPASS" werden die einzelnen Unterprogramme "INIT", "PLOTS", "E04FDF", "PFRAME", "LSFUN1", "PLIN" und "PLOT" aufgerufen. Das Unterprogramm "E04FDF" ruft ebenfalls das Unterprogramm "LSFUN1" auf. Im folgenden werden die Leistungen der einzelnen Programmteile erläutert.

1. Hauptprogramm "ANPASS"

Das Hauptprogramm liest zunächst die Anzahl der Anpassgruppen ein und ruft das UP "INIT" zum Einlesen der Eingaben und zum Ausdruck der Überschriften auf. Danach werden zunächst die Eingabewerte protokolliert. Die Anpassungen für die Extinktionen aus den verschiedenen Wellenzahlintervallen werden nacheinander durchgeführt.

Die Anpassung der Parameter A und K wird zunächst für verschiedene Ordnungen durch das Unterprogramm "E04FDF" durchgeführt. Die Ordnung mit der minimalen Summe der Abweichungsquadrate wird bestimmt und neben den Meßwerten wird die für diese Ordnung errechnete Extinktions-Zeit-Kurve gezeichnet.

2. Unterprogramm "INIT"

In diesem Unterprogramm werden die Eingaben ausgewertet. Die Ausdrucküberschriften werden gelesen und ausgedruckt. Aus den auszuwertenden Spektren werden die Extinktionen innerhalb der Wellenzahlintervalle, für die eine Anpassung erfolgen soll, gemittelt. Die Wellenzahlintervalle sind bei der Eingabe in Gruppen zusammengefaßt. Jede Gruppe besteht aus einer Reihe gleichlanger, aneinander anschließender, Wellenzahlbereiche.

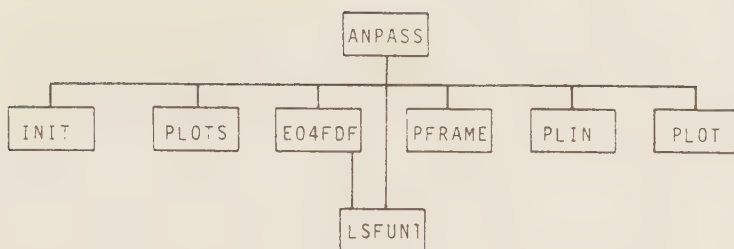


Abb. A3.1: Struktur des Anpassungsprogramms

3. Unterprogramm "PLOTS"

Das Unterprogramm "PLOTS" ist Bestandteil der Programmbibliothek "FUPLOT". Mit diesem Unterprogramm wird die Datei mit der logischen Geräte-Nr. 87 zur Aufnahme der Zeicheninformation eröffnet.

4. Unterprogramm "EO4FDF"

Dieses Unterprogramm ist Bestandteil der Programmbibliothek "NAG9FL5". Es minimiert die Summe der Abweichungsquadrate für eine Funktion, deren Ableitungen intern numerisch gebildet werden. Die Funktion wird im Unterprogramm "LSFUN1" vorgegeben.

5. Unterprogramm "LSFUN1"

Dieses Unterprogramm bestimmt die Differenzen zwischen den eingegebenen Extinktions-Zeit-Wertepaaren und den Werten, die mit den Konstanten A und K bei entsprechenden Zeiten errechnet werden.

6. Unterprogramm "PFRAME"

Dieses Unterprogramm aus der UP-Bibliothek "FUPLOT" gibt den Rahmen und die Beschriftung von Zeichnungen aus.

7. Unterprogramm "PLIN"

Dieses Unterprogramm aus der UP-Bibliothek "FUPLOT" zeichnet die Extinktions-Zeit-Wertepaare in aus.

8. Unterprogramm "PLOT"

Dieses Unterprogramm schließt die Ausgabedatei mit der logischen Geräte-Nr. 87 nach Beendigung der Zeichenausgabe.

In Tab. A3.1 sind die Programmlisten des Hauptprogramms sowie der nicht in Programmbibliotheken enthaltenen Unterprogramme aufgeführt.


```

SUBROUTINE INIT
COMMON/GE/M40, M45, M80, NBE, MMS, JA, IERR
COMMON/MA/M9, NP, NM, XC, A0, A50, N1, NR, XO, XD, AL, SA, SN, Z1, Z2
COMMON/BA/BI, AL, A, Z, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, KA(48, 24)
COMMON/CO/FS(48), JAN(48), OTT(48), TOT(48), DAN(48), ANM(48)
COMMON/MS/AYG(1600), SJ(40, 400), ADL(2, 400)
DIMENSION J(41),
&AC(15), IOTTEA(8), M40, M45, M80, NBS, NR, N1, X1
&S(4), A(4), A0, A5, C(80)
&TTE(4, 104)
C(11), I, PI
READ(15, 101) TEXT
WRITE(4, 102) TEXT
CONTINUE
DO 21 Z1=1, N8
  READ(15, 103) KA(1, Z1), I, J, MBS1
  READ(15, 103) KA(01, I), I, J, MBS1
  READ(15, 103) KA(01, I), I, J, MBS1
  READ(15, 103) KA(1, Z1), I, J, A(8)
CONTINUE
IF (M80, NE, 0) GOT010
NP=0
D021 J=1, N8
IF (KA(1, J), NE, 1) GOT021
NP=M*P+1
M8=0
D022 I=5, MBS
  IF (M81, I, 1), NE, 1) GOT022
  NP=M*P+1
  IF (M8, NP) KA(1, J)
CONTINUE
D011 L, NP) KA(3, J)
D012, NP) KA(1, J)
CONTINUE
G07082
D011 I=1, 400
  ADL(2, I)=0.
  ADL(1, I)=0.
  J=0
  KI=M80
  M40=1485 (NBS)
  D012 I=1, M80
  READ(6, 9) INI, XO, DX
  D012 I=1, N1

```

Tab. A3.1: Programmliste des Unterprogramms "INIT"

```

J=J+1
ADL(1, J)=XO
XJ=XO-DX
ADL(2, J)=XO
M8=J
NP=0
D031 I=5, MBS
  IF (M81, I, 1), NE, 1) GOT03
  NP=M*P+1
  IF (M8, NP) KA(1, J)
  IF (KA(1, J), NE, 1) GOT03
  IF (M80, EQ, 0) GOT03
  M8=NP+1
  D041 I=1, N1
  IF (I, PI) KA(01, I)=ADL(1, I) / DAN(1)
  IF (I, PI) KA(01, I)=ADL(2, I) / DAN(1)
  Z1=0
  IF (I, PI) KA(01, I)=ADL(2, I) / DAN(1)
  Z1=0
  D015 J=I*1, IX2
  Z1=21 AYG(J)
  Z2=IX2-I*1+1
  SJ(NR, I)=ALOG(Z1/Z2)
CONTINUE
CONTINUE
IF (I, GE, 0) RETURN
IF (I, 10) M81
  IF (M81, 7) HIERTE WURDEN MIT DEM WERT NR, 7, 14, KORRIGIERT //
  NI=NP+1
  D041 I=1, N1
  D0415 I=1, NR
  IF (I, 15), I, 5) SJ(15, I)=SJ(15, NP)
  F041 I(1, 615)
  F041 I(8, 9)
  F041 I(1, 8, 9)
  F041 I(6, 12, 61)
  F041 I(1, 6, 12, 5, 610)
  F041 I(1, 6, 5, 6)
  F041 I(1, 1)
  F041 I(1, 5, 7)
  F041 I(4, 811)
  RETURN
END

```

```

Seite 1 Unterprogramm LSFUN1

SUBROUTINE LSFUN1(K,N,KJ,DF)
COMMON/FSU/1(200),11(200),Y8(200),X1(10),M0
DIMENSION X1(10),DF(200)
DO 1 J=1,N
  X1(J)=1
  IF (N.EC2) GO TO 2
  D=Y8(1)
  U(1)=1
  M1=DF(1)=Y11
  IF (U(1).EQ.200) M1=200
  IF (U(1).EQ.200) M1=200
  X1(J)=1-EXP(M1/200)
  U(1)=U(1)+Y11
  GOTO 4
2  U(1)=1
  M1=DF(1)=Y11
  IF (U(1).EQ.200) M1=200
  IF (U(1).EQ.200) M1=200
  X1(J)=1-EXP(M1/200)
  U(1)=U(1)+Y11
  GOTO 4
3  U(1)=1
  M1=DF(1)=Y11
  IF (U(1).EQ.200) M1=200
  IF (U(1).EQ.200) M1=200
  X1(J)=1-EXP(M1/200)
  U(1)=U(1)+Y11
  GOTO 4
4  DF(J)=Y8(J)-Y11
  IF (J.EQ.1) RETURN
  J=J+1
  M1=0
  M1=0
  U(1)=1
  Y11=Y11+(-1)*X1(2)*M1*X1(10*11)*0.0427/X1(2)
  GOTO 1
5  RETURN
END

```

Tab. A3.1: Programmliste des Unterprogramms "LSFUN1"

A4 Chemikalienliste

Substanz	Hersteller	Reinheit (Massen-%)
Butadien	Messer-Griesheim	99
Buten-(1)	Messer-Griesheim	99
Crotolacton	Fluka	97
Maleinsäureanhydrid	Merck-Schuchardt	99
Oxalsäuredihydrat	Baker-Chemikalien	99
Phosphorsäure	Baker-Chemikalien	
Sauerstoff	Messer-Griesheim	99.5
Stickstoff	Messer-Griesheim	99.999
Vanadiumpentoxid	Riedel-de Haen AG	99.5

LEBENS LAUF

Asbjörn Jostein Wilhelm Ramstetter

geboren 29.5.1953 in Ruppertsberg, Kreis
Neustadt an der Weinstr.

Eltern Theo Ramstetter und Kristine
Ramstetter, geb. Johansen

Abitur 25.5.1972 am Novalis-Gymnasium,
Oberhausen

Wehrdienst 1.6.1972 bis 31.8.1973

Studium der Chemie seit WS 1973/74 an der Ruhr-
Universität, Bochum

Vordiplom 10.10.1975

Diplom 23.2.1979. Diplomarbeit am Lehr-
stuhl für Technische Chemie der
Ruhr-Universität, Bochum, unter
der Betreuung von
Prof. Dr. M. Saerns

Beginn der Disser-
tation 2.8.1979 am Lehrstuhl für Tech-
nische Chemie der Ruhr-Universität,
Bochum

